ЛУЧШИЕ КЛАССИЧЕСКИЕ УЧЕБНИКИ

ФИЗИКА

И. В. САВЕЛЬЕВ

ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

в двух томах

ТОМ 2

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Издание пятое,
стереотипное



Санкт-Петербург • Москва • Краснодар
2021

ББК 22.3
С 12

Савельев И. В.

С 12 Основы теоретической физики: Учебник. В 2-х т. Том 2. Квантовая механика. — 5-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2021. — 432 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-0618-0 (общий)
ISBN 978-5-8114-0620-3 (том 2)

Во втором томе учебника изложены основы нерелятивистской квантовой механики. Чтобы облегчить овладение математическим аппаратом квантовой механики, промежуточные выкладки сделаны более подробно, чем обычно. Выкладки носят простой и наглядный характер. Книга снабжена математическим приложением.

Учебник адресован студентам вузов, обучающимся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГС: «Электроника, радиотехника и системы связи», «Электро- и теплотехника», «Физико-технические науки и технологии», «Машиностроение», «Технологии материалов», «Авиационная и ракетно-космическая техника» и другим инженерно-техническим направлениям подготовки. Может быть полезен преподавателям физики технических вузов.

ББК 22.3

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Данная книга является вторым, завершающим томом двухтомного курса «Основы теоретической физики». Этот курс задуман как учебное пособие для студентов нетеоретических специальностей физических факультетов вузов. Он может быть полезен также преподавателям физики вузов. В первом томе содержатся классические механика и электродинамика. Во втором томе излагается нерелятивистская квантовая механика. В соответствии с тем, как это принято в книгах и статьях по теоретической физике, изложение ведется в гауссовой системе единиц.

Учитывая, что овладение математическим аппаратом квантовой механики связано с большими трудностями, мы старались придать выкладкам возможно большую простоту и наглядность. С этой целью, в частности, тщательно выбирались обозначения. Промежуточные преобразования сделаны более подробно, чем это принято в других пособиях.

Во всех случаях, когда это было возможно и целесообразно, использована символическая запись скалярных произведений функций в виде $\langle\varphi|\psi\rangle$ вместо интегральной записи $\int \varphi^*\psi\, dV$. Это существенно упростило ряд формул и облегчило их анализ и запоминание.

Книга снабжена обстоятельными математическими приложениями. Иногда мы ссылаемся на математические приложения первого тома.

Для второго издания С. П. Аллилуевым написаны заново § 39 и § 40. Кроме того профессор С. П. Аллилуев сделал ряд замечаний по другим параграфам книги, за что я ему очень признателен. Эти замечания учтены при подготовке рукописи к изданию.

И. Савельев

Декабрь 1989 г.

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. Введение

Закономерности, обнаруживаемые в микромире, коренным образом отличаются от закономерностей, которым подчиняются макроскопические объекты, т. е. закономерностей классической физики. Поскольку непосредственному чувственному восприятию поддаются лишь макроскопические тела, мы располагаем наглядными образами только таких тел. Перенесение этих образов на микроскопические объекты (например, представление электрона в виде микроскопического шарика) совершенно неправомерно и даже вредно. Поэтому лучшее, что можно сделать, приступая к изучению механики микромира (квантовой механики), это с самого начала отказаться от стремления построить наглядные образы изучаемых объектов и процессов.

В обыденном смысле слово «понять» означает составить себе наглядный образ либо схему объекта или процесса. Как это ни парадоксально звучит, но квантовую механику нельзя понять в указанном выше смысле. Один из создателей квантовой теории, Дирак, писал по этому поводу: «...главная задача физической науки состоит не в том, чтобы снабжать нас наглядными картинами, а в том, чтобы формулировать законы, управляющие явлениями, и использовать эти законы для открытия новых явлений... В случае атомных явлений нельзя ожидать, что существует наглядная картина в обычном смысле слова, в котором под «наглядной» понимается модель, действующая в основном по классическим принципам. Можно, однако, расширить смысл слова «картина»

так, чтобы включить в него любой способ рассмотрения основных законов, при котором их взаимная согласованность становится очевидной. В этом более широком смысле слова картина атомных явлений постепенно раскрывается по мере изучения законов квантовой теории.» [1]).

Квантовую механику можно облечь в различные математические формы. Уже при своем рождении эта наука возникла одновременно и независимо в виде волновой механики Шредингера и матричной механики Гейзенберга. Впоследствии Дирак разработал «векторную» форму квантовой механики. Все формы квантовой механики эквивалентны — они приводят к одинаковым физическим результатам и могут быть преобразованы друг в друга.

Математический аппарат квантовой механики очень своеобразен и в общем не прост. Изложенные обстоятельства, а именно невозможность наглядных представлений и сложность математического аппарата, делают квантовую механику трудной наукой.

§ 2. Состояние

Понятие состояния является одним из основных, исходных в квантовой механике. Поэтому затруднительно дать безукоризненно строгое его определение. Дирак вводит понятие состояния следующим образом: «...Рассмотрим некоторую атомную систему, состоящую из частиц или тел с определенными известными нам свойствами (масса, момент инерции и т. д.); силы взаимодействия между частями этой системы также известны. Возможны различные движения, совместимые с законами действия этих сил. Каждое из таких движений называется состоянием системы».

Примем определение состояния, данное Дираком, в качестве предварительного. Полностью содержание термина «состояние» будет вскрываться в процессе изложения сути квантовой механики.

Информацию о состоянии микросистемы получают, производя измерения, т. е. заставляя систему взаи-

---

[1]) *П. А. М. Дирак.* Принципы квантовой механики. — М.: Физматгиз, 1979. — С. 22.

модействовать с прибором, который представляет собой макроскопическую систему. Поэтому результаты измерений, производимых над микросистемами, поневоле выражаются в терминах, разработанных для характеристики макроскопических тел (координата, импульс, момент импульса, энергия и т. д.). Эти характеристики носят название *динамических переменных.*

Свойства микрочастиц коренным образом отличаются от свойств макроскопических тел. Поэтому микрочастицам нельзя приписывать динамические переменные, приписываемые макротелам. Однако при взаимодействиях с прибором (или природным макротелом) микрочастица ведет себя так, как если бы она характеризовалась хотя бы частью названных выше динамических переменных. Своеобразие свойств микрочастиц проявляет себя в том, что не для всех переменных получаются при измерениях определенные значения. Существуют, например, такие состояния электрона, в которых он, взаимодействуя с макротелами (т. е. при измерениях), ведет себя так, как если бы он обладал импульсом p_x, причем сколько бы раз мы ни производили измерения над электроном, находящимся в таком состоянии, каждый раз будет получаться для p_x одинаковое значение. Если же мы попытаемся определить положение электрона, находящегося в том же состоянии, то для координаты x с равной вероятностью будут получаться все значения от $-\infty$ до $+\infty$. О таком состоянии электрона говорят как о состоянии, в котором электрон имеет определенное значение динамической переменной p_x.

Возможны также такие состояния электрона, в которых он при измерениях (т. е. при взаимодействиях с макротелами) ведет себя так, как если бы обладал вполне определенным значением координаты x. Импульс p_x в этих состояниях оказывается совершенно неопределенным. В этом случае говорят, что электрон находится в состоянии с определенным значением координаты x.

Наконец, существуют такие состояния электрона, в которых ни x, ни p_x не имеют определенных значений. В этом случае при многократных измерениях, осуществляемых над электроном в одном из подобных состояний, будут получаться для x значения, заключенные в некотором интервале Δx, а для p_x —

значения, заключенные в интервале Δp_x, причем Δx и Δp_x связаны *соотношением неопределенности Гейзенберга*:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geqslant \hbar/2. \tag{2.1}$$

Соотношение неопределенности указывает, в какой мере можно пользоваться понятиями классической механики в применении к микрочастицам, в частности, с какой степенью точности можно говорить о траекториях микрочастиц. Движение по траектории характеризуется вполне определенными значениями координат и скорости в каждый момент времени. Переписав соотношение (2.1) в виде

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geqslant \hbar/2m,$$

мы видим, что чем больше масса частицы, тем меньше неопределенность ее координат и скорости и, следовательно, с тем большей точностью применимо к частице понятие траектории. Даже если взять микрочастицу размером всего в 1 мкм, то ее масса будет превосходить массу атома примерно в 10^{12} раз. Для такой частицы неопределенности значений x и v_x оказываются за пределами точности измерения этих величин, так что практически ее движение будет неотличимо от движения по траектории.

Таким образом, чем больше масса частицы, тем с большей точностью применимы к ее движению понятия и законы классической механики. Это утверждение является частным случаем более общего утверждения, называемого *принципом соответствия.* Согласно этому принципу при предельном переходе $\hbar \to 0$ законы и соотношения квантовой механики переходят в соответствующие законы и соотношения классической механики. Практически это означает, что чем меньше роль эффектов, пропорциональных постоянной Планка $\hbar$, тем поведение рассматриваемой системы ближе к классическому.

Перебрасывая мост между квантовыми и классическими законами, принцип соответствия позволяет находить квантовомеханические аналоги классических величин.

Для характеристики состояния, в котором находится рассматриваемая микросистема, естественно взять значения тех динамических переменных, кото-

рые в данном состоянии имеют определенную величину. Совокупность всех динамических переменных, имеющих в данном состоянии определенные значения, называется *полным набором*. Полные наборы для разных состояний различны. В частном случае полный набор может состоять только из одной динамической переменной. В таком состоянии все переменные, кроме одной, образующей полный набор, оказываются неопределенными.

Говоря о динамических переменных вообще (т. е. без конкретизации того, о каких именно переменных — x, p_x, E и т. д. — идет речь), мы обычно будем обозначать их буквой Q, иногда буквами R, A, B и т. д.

Совокупность численных значений, которые может принимать данная динамическая переменная, называется ее *спектром*. Если допустимые численные значения образуют непрерывную последовательность, говорят, что данная величина обладает *непрерывным* (или *сплошным*) спектром значений. Если допустимые численные значения образуют дискретную последовательность, говорят, что данная величина обладает *дискретным* спектром значений. В общем случае спектр значений динамической переменной может включать в себя как непрерывные, так и дискретные участки.

Различные значения переменной Q мы будем обозначать символом q, причем если данное значение принадлежит дискретному спектру, мы будем ставить внизу индекс, указывающий номер значения, т. е. писать q_n. Отсутствие индекса при q будет указывать на то, что данное значение принадлежит непрерывному спектру.

Мы уже отмечали, что закономерности микромира коренным образом отличаются от закономерностей, наблюдаемых для макроскопических тел. Это отличие проявляется в том, что состояния и динамические переменные приходится характеризовать математическими величинами другой природы, чем те, которые используются в классической физике. Каждой динамической переменной приводится в соответствие некоторый *линейный оператор*. Состояние системы характеризуется некоторой, вообще говоря, комплексной функцией ψ, которую называют либо *волновой*

функцией, либо *пси-функцией*, либо *амплитудой вероятности*. Мы будем пользоваться термином «пси-функция». Дирак ввел для характеристики состояния комплексный вектор особого рода, который он назвал *вектором состояния*.

Заметим, что возможны такие состояния, которым нельзя сопоставить никакой пси-функции. Их называют *смешанными состояниями*, в отличие от чистых состояний, описываемых пси-функциями. Мы будем рассматривать только чистые состояния. Поэтому слово «чистые» мы будем для краткости опускать и говорить просто о состояниях системы.

§ 3. Принцип суперпозиции

Основным принципом квантовой механики является *принцип суперпозиции состояний*. Суть этого принципа заключается в следующем утверждении. Пусть некоторая система может находиться либо в состоянии ψ_1, в котором какая-то величина Q имеет определенное значение q_1, либо в состоянии ψ_2, в котором та же величина имеет определенное значение q_2. Тогда существует состояние $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ (c_1 и c_2 — произвольные комплексные числа), в котором измерение величины Q приводит либо к результату q_1, либо к результату q_2.

Из принципа суперпозиции вытекает, что наложение состояний ψ_1 и ψ_2, в которых Q имеет определенные значения, приводит к новому состоянию ψ, в котором Q оказывается неопределенной.

Аналогичный результат получается при наложении большего чем два числа состояний. Если существуют состояния $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$, в которых некоторая величина Q имеет определенные значения $q_1, q_2, \ldots$ $\ldots, q_n$, то существует и состояние

$$\psi = \sum_{m=1}^{n} c_m \psi_m \tag{3.1}$$

(c_m — произвольные комплексные числа), причем измерение величины Q в этом состоянии дает одно из значений $q_1, q_2, \ldots, q_n$.

Справедливо и обратное утверждение, заключающееся в том, что любое состояние ψ квантовой си-

стемы может быть представлено как результат наложения (суперпозиции) указанных выше состояний $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$. Это утверждение также может служить формулировкой принципа суперпозиции.

Описываемое уравнением (3.1) поведение сопоставляемых состояниям системы величин ψ_m аналогично поведению векторов. Действительно, умножив векторы $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \ldots, \mathbf{a}_n$ одинаковой природы на вещественные числа $c_1, c_2, \ldots, c_n$ и затем сложив их, мы получим новый вектор той же природы: $\mathbf{a} = \sum c_m \mathbf{a}_m$. Эта аналогия и послужила для Дирака основанием для того, чтобы рассматривать сопоставляемые состояниям системы величины как векторы в особом пространстве.

Наложив некоторое состояние ψ_m само на себя, т. е. положив $\psi_1 = \psi_2 = \psi_m$, мы получим, согласно (3.1), состояние, описываемое функцией

$$\psi = c_1\psi_m + c_2\psi_m = (c_1 + c_2)\,\psi_m = c\psi_m.$$

Это состояние будет, как и исходное состояние ψ_m, характеризоваться тем, что при измерениях величины Q мы всегда будем получать результат q_m. Естественно предположить, что полученное нами состояние не отличается от исходного. Исключением является случай, когда $c = c_1 + c_2 = 0$. В этом случае при умножении ψ_m на c мы не получим никакого состояния ($\psi = 0$ означает отсутствие какого-либо состояния).

В соответствии со сказанным выше принимается, что состояния, описываемые функциями ψ и $c\psi$ (c — произвольное отличное от нуля комплексное число), тождественны. Если пользоваться векторным представлением состояний, то из последнего утверждения следует сделать вывод, что состояние определяется лишь направлением вектора, а «длина» вектора оказывается несущественной.

Отметим, что принцип суперпозиции имеет место и в классической механике, например для колебаний струны. Произвольное колебание струны может быть представлено как наложение (суперпозиция) гармонических колебаний с частотами, кратными основной частоте. Эта аналогия послужила причиной того, что квантовую механику раньше называли волновой

механикой, а величину ψ, сопоставляемую состоянию квантовомеханической системы, назвали волновой функцией. Однако следует иметь в виду, что отмеченная аналогия простирается не очень далеко. Между суперпозицией в квантовой теории и любой классической суперпозицией имеется глубокое различие. Например, суперпозиция состояния колеблющейся струны с самим собой приводит к состоянию с другой амплитудой колебания, так что результирующее колебание оказывается отличным от исходного. В квантовой же механике суперпозиция состояния с самим собой не приводит к возникновению нового состояния. У квантового состояния нет характеристики, аналогичной амплитуде классических колебаний.

§ 4. Физический смысл пси-функции

В так называемом координатном представлении пси-функция является функцией координат образующих систему частиц и времени. Рассмотрим систему, состоящую из одной частицы. В этом случае $\psi = \psi(x, y, z, t)$. Квадрат модуля пси-функции, т. е. величина $|\psi|^2 = \psi^*\psi$ (ψ^* — величина, комплексно сопряженная с ψ), определяет *плотность вероятности* обнаружения частицы в различных точках пространства. Если умножить $|\psi(x, y, z, t)|^2$ на элемент объема $dV = dx\,dy\,dz$, взятый в точке x, y, z, то получится вероятность dP того, что частица при измерении, произведенном в момент времени t, будет обнаружена в пределах dV:

$$dP = |\psi|^2 dV = \psi^*\psi\, dV. \tag{4.1}$$

Аналогично для системы, состоящей из двух частиц, величина

$$dP = |\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)|^2 dV_1 dV_2$$

(x_1, y_1, z_1 — координаты первой частицы, x_2, y_2, z_2 — координаты второй частицы, $dV_1 = dx_1\,dy_1\,dz_1$, $dV_2 = dx_2\,dy_2\,dz_2$) дает вероятность того, что при измерениях, произведенных над системой в момент времени t, частица 1 будет обнаружена в пределах объема dV_1, а частица 2 — в пределах объема dV_2.

Поскольку частица с достоверностью, т. е. с вероятностью, равной единице, где-то находится, сум-

мирование вероятностей (4.1) по всему пространству должно давать единицу. Таким образом, мы приходим к *условию нормировки* пси-функции

$$\int |\psi|^2 dV = 1. \tag{4.2}$$

В предыдущем параграфе мы установили, что пси-функция допускает умножение на произвольное отличное от нуля комплексное число. Следовательно, если интеграл конечен, условие (4.2) может быть выполнено. Пси-функцию, удовлетворяющую этому условию, называют *нормированной*. Очевидно, что нормированная пси-функция определена с точностью до так называемого *фазового множителя* вида $e^{i\alpha}$ (α — произвольное вещественное число).

В некоторых случаях интеграл (4.2) оказывается расходящимся (т. е. обращается в бесконечность) и осуществить нормировку пси-функции в соответствии с условием (4.2) бывает невозможно. Тогда $|\psi|^2$ не может быть истолкован как плотность вероятности. Однако и в этих случаях отношение значений $|\psi|^2$ для разных точек пространства определяет относительную вероятность соответствующих значений координат.

Зная вероятности различных положений частицы, можно вычислить средние значения ее координат. Так, среднее значение радиуса-вектора[1]) частицы $\langle \mathbf{r} \rangle$ определяется выражением

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \mathbf{r}\, dP = \int \mathbf{r} |\psi|^2 dV = \int \psi^* \mathbf{r} \psi\, dV$$

(чтобы придать формуле симметричный вид, мы поставили $\mathbf{r}$ внутрь произведения $\psi^*\psi$). Это векторное равенство эквивалентно трем скалярным:

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi\, dV, \quad \langle y \rangle = \int \psi^* y \psi\, dV, \quad \langle z \rangle = \int \psi^* z \psi\, dV. \tag{4.3}$$

Аналогично можно найти среднее значение любой функции координат, например среднее значение

[1]) Для обозначения среднего либо ставят черту над символом величины (например, $\bar{\mathbf{r}}$), либо заключают этот символ в угловые скобки ($\langle \mathbf{r} \rangle$). Последний способ получает все большее распространение.

потенциальной энергии частицы:

$$\langle U\rangle=\int\psi^* U(x,\ y,\ z)\,\psi\,dV. \qquad (4.4)$$

Последнее выражение имеет следующий смысл. Допустим, что производится многократно определение потенциальной энергии частицы, причем в момент каждого определения частица находится в одном и том же состоянии ψ. Тогда по мере увеличения числа определений среднее значение полученных результатов будет стремиться к значению (4.4).

Итак, мы научились, зная пси-функцию частицы, предсказывать вероятность, с которой будут получаться при измерениях различные значения любой функции координат, а также средний результат этих измерений. Однако пока остается неясным, как определять вероятность значений тех физических величин, которые не являются функциями координат частицы (например, импульса, момента импульса, энергии). Остается также невыясненным вопрос о том, как находить пси-функцию частиц, находящихся в различных силовых полях. Рассмотрением этих вопросов мы теперь и займемся.

§ 5. Уравнение Шредингера

Пси-функцию частицы, находящейся в силовом поле, описываемом потенциалом[1]) $U=U(x,y,z,t)$, можно найти, решив открытое Шредингером дифференциальное уравнение в частных производных

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U\psi=i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t},$$

или в более компактной форме

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+U\psi=i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}, \qquad (5.1)$$

где $\nabla^2=\Delta$ — оператор Лапласа, m — масса частицы, $\hbar$ — постоянная Планка h, деленная на 2π.

Не обращаясь к вопросу о том, какие соображения привели к открытию этого уравнения, отметим лишь, что уравнение (5.1) следует рассматривать как основное исходное предположение, справедливость ко-

[1]) См. т. 1, § 3.

торого подтверждается совпадением вытекающих из него выводов с результатами экспериментов.

Особый интерес представляет тот случай, когда потенциал U не содержит явно времени t. В этом случае U имеет смысл потенциальной энергии. При указанном условии решение уравнения (5.1) упрощается, так как пси-функция распадается на два множителя, один из которых зависит только от координат частицы, другой — только от времени[1]). Чтобы проверить это утверждение, представим пси-функцию в виде

$$\psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) \cdot f(t)$$

и подставим это выражение в уравнение (5.1). Учтя, что оператор ∇^2 действует только на множитель φ, а $\partial f/\partial t = df/dt$, получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m} f\nabla^2\varphi + U\varphi f = i\hbar\varphi\frac{df}{dt}.$$

Разделив это уравнение на φf, придем к соотношению

$$\frac{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi + U\varphi}{\varphi} = \frac{i\hbar}{f}\frac{df}{dt}. \quad (5.2)$$

Левая часть этого соотношения содержит только координаты частицы, правая — только время. Две функции от разных независимых переменных могут быть равны друг другу при произвольных значениях этих переменных только в том случае, если эти функции равны одной и той же постоянной величине. Обозначим эту постоянную величину буквой E. Тогда мы придем к двум дифференциальным уравнениям

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi + U\varphi = E\varphi, \quad (5.3)$$

$$\frac{i\hbar}{f}\frac{df}{dt} = E. \quad (5.4)$$

Второе уравнение можно представить в виде

$$\frac{df}{dt} + \frac{i}{\hbar}Ef = 0.$$

---

[1]) Речь идет о частных решениях. Общее решение: $\sum c_n\varphi_n(x, y, z) f_n(t)$ и не может быть представлено в виде двух множителей, один из которых зависит только от координат, а другой — только от времени.

Мы пришли к линейному однородному уравнению с постоянными коэффициентами. Решив это уравнение с помощью подстановки $f = e^{\lambda t}$, найдем, что

$$f = e^{-(i/\hbar) Et} \tag{5.5}$$

(мы опустили в общем решении произвольный множитель C, поскольку пси-функция определена с точностью до подобного множителя).

Обратимся к уравнению (5.3). Из него можно выяснить смысл постоянной величины, которую мы обозначили буквой E. Из требования, чтобы все члены уравнения (5.3) имели одинаковую размерность, вытекает, что E имеет такую же размерность как U, т. е. размерность энергии. При движении в потенциальном силовом поле остается постоянной полная энергия системы. Поэтому отождествим E с полной энергией частицы.

Итак, при движении частицы в потенциальном силовом поле пси-функция имеет вид

$$\psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) \cdot e^{-(i/\hbar) Et}, \tag{5.6}$$

где E — полная энергия частицы. Отсюда следует, что плотность вероятности обнаружения частицы в различных точках пространства равна: $|\psi|^2 = |\varphi|^2$, т. е. не зависит от времени. Поэтому состояния, описываемые пси-функциями вида (5.6), называются *стационарными*.

Задача нахождения пси-функции для стационарных состояний сводится по существу к нахождению функции $\varphi(x, y, z)$, в связи с чем эта функция называется *пси-функцией стационарного состояния* и обозначается буквой ψ. Заменив в уравнении (5.3) букву φ буквой ψ, мы придем к так называемому *уравнению Шредингера для стационарных состояний*:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi. \tag{5.7}$$

Это уравнение часто пишут в виде

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0. \tag{5.8}$$

Положив в (5.8) $U = 0$, получим уравнение Шредингера для свободной частицы

$$\nabla^2\psi + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0. \tag{5.9}$$

Легко проверить, что этому уравнению удовлетворяет функция

$$\psi = e^{\pm i\mathbf{kr}}, \tag{5.10}$$

где

$$\mathbf{k}^2 = 2mE/\hbar^2 = \mathbf{p}^2/\hbar^2 \tag{5.11}$$

($\mathbf{p}$ — классический импульс частицы).

Заменив в (5.10) $\mathbf{k}$ через $\mathbf{p}/\hbar$ и подставив получившееся выражение в (5.6), получим пси-функцию свободной частицы

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-(i/\hbar)(Et \mp \mathbf{pr})}. \tag{5.12}$$

Такая же функция (точнее, ее вещественная часть) описывает плоскую волну с частотой $\omega = E/\hbar$ и волновым вектором $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$. Это совпадение является отражением двойственной, корпускулярно-волновой, природы микрочастиц, которая проявляется в опытах по дифракции. Например, при воздействии на фотопластинку пучка электронов, прошедшего через кристалл, получается картина дифракционных колец, аналогичная картине, получающейся при воздействии на пластинку прошедших через кристалл рентгеновских лучей.

Отметим, что верхний знак (плюс в (5.10) и минус в (5.12)) отвечает волне, бегущей вдоль направления $\mathbf{k}$, нижний знак (минус в (5.10) и плюс в (5.12)) — волне, бегущей навстречу направлению $\mathbf{k}$. Поэтому при рассмотрении стационарных состояний пси-функцию вида e^{ikx} мы будем трактовать как волну, бегущую вдоль оси x вправо, а пси-функцию вида e^{-ikx} — как волну, бегущую влево.

Общим решением уравнения Шредингера для свободной частицы с определенным значением импульса будет суперпозиция двух волн вида (5.10)

$$\psi = C_1 e^{i\mathbf{kr}} + C_2 e^{-i\mathbf{kr}}. \tag{5.13}$$

При $C_1 = C_2$ или $C_1 = -C_2$ функция (5.13) может быть представлена соответственно в виде

$$\psi = A \cos \mathbf{kr} \quad \text{или} \quad \psi = B \sin \mathbf{kr}. \tag{5.14}$$

Очевидно, что обе эти функции описывают стоячую волну.

Рассмотрим движение свободной частицы, положение которой локализовано внутри интервала Δx (для

простоты мы рассматриваем одномерную задачу). Согласно принципу неопределенности импульс частицы будет иметь неопределенность порядка $\hbar/\Delta x$.

В соответствии с принципом суперпозиции псифункция частицы может быть представлена как наложение состояний вида (5.12) со значениями импульса, заключенными в интервале от $p_0 - \Delta p$ до $p_0 + \Delta p$:

$$\psi(x, t) = \int\limits_{p_0-\Delta p}^{p_0+\Delta p} b(p)\, e^{-(i/\hbar)(Et-px)}\, dp.$$

Заменив E частотой $\omega = E/\hbar$, а p — волновым числом $k = p/\hbar$, получим

$$\psi(x, t) = \int\limits_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} c(k)\, e^{i(kx-\omega t)}\, dk. \qquad (5.15)$$

Мы пришли к выражению, описывающему *волновой пакет*, или *группу волн.*

Частота ω есть некоторая функция волнового числа k: $\omega = \omega(k)$. Разложим эту функцию в ряд в окрестности точки k_0. Ограничившись двумя первыми членами разложения, получим

$$\omega(k) = \omega_0 + (d\omega/dk)_0 (k - k_0). \qquad (5.16)$$

Предположив, что коэффициент $c(k)$ в (5.15) представляет собой медленно меняющуюся функцию, вынесем его за знак интеграла (Δk считается малым). Одновременно заменим ω в показателе экспоненты ее значением (5.16) и введем новую переменную интегрирования $\xi = k - k_0$. В результате получим

$$\psi(x, t) = c(k_0)\, e^{i(k_0x-\omega_0 t)} \int\limits_{-\Delta k}^{+\Delta k} e^{i[x-(d\omega/dk)_0 t]\xi}\, d\xi.$$

Интеграл легко берется и мы приходим к выражению

$$\psi(x, t) = 2c(k_0)\frac{\sin\{[x-(d\omega/dk)_0 t]\,\Delta k\}}{[x-(d\omega/dk)_0 t]}\, e^{i(k_0x-\omega_0 t)} = A(x, t)\, e^{i(k_0x-\omega_0 t)}. \qquad (5.17)$$

Вследствие малости Δk можно считать, что функция (5.17) описывает почти монохроматическую вол-

ну с медленно меняющейся во времени и пространстве амплитудой $A(x, t)$. Максимум амплитуды находится в той точке, для которой знаменатель выражения (5.17) равен нулю. Таким образом, центр волнового пакета (т. е. точка, в которой амплитуда максимальна) имеет координату

$$x_{\text{ц}} = (d\omega/dk)_0 t. \quad (5.18)$$

Из (5.18) видно, что центр волнового пакета перемещается со скоростью

$$v_{\text{гр}} = (d\omega/dk)_0, \quad (5.19)$$

где $v_{\text{гр}}$ — групповая скорость.

Нерелятивистское выражение для энергии свободной частицы имеет вид: $E = p^2/2m$. Заменив E через $\hbar\omega$, а p — через $\hbar k$, получим связь между ω и k:

$$\omega = k^2\hbar/2m. \quad (5.20)$$

Продифференцировав (5.20) по k, получим для скорости волнового пакета, описывающего движение свободной частицы, значение $k\hbar/m = p/m = v$, где v — скорость частицы. Таким образом, волновой пакет перемещается с такой же скоростью, как и сама частица.

Под шириной волнового пакета следует понимать расстояние между двумя ближайшими к центру пакета точками, в которых амплитуда обращается в нуль. Этим точкам соответствуют значения x, при которых аргумент синуса в (5.17) равен $\pm\pi$ (нулевое значение аргумента соответствует центру пакета). Следовательно, координаты границ пакета удовлетворяют условию: $[x - (d\omega/dk)_0 t]\,\Delta k = \pm\pi$, откуда

$$x = (d\omega/dk)_0 t \pm \pi/\Delta k. \quad (5.21)$$

Из (5.21) для ширины волнового пакета получается постоянное значение $2\pi/\Delta k$. Если учесть в (5.20) дальнейшие члены разложения, то для ширины волнового пакета получается значение, увеличивающееся со временем — волновой пакет расплывается. Это означает, что локализация частицы в пространстве по мере ее движения становится все менее точной.

§ 6. Плотность потока вероятности

Наряду с понятием плотности вероятности нахождения частицы в разных точках пространства можно ввести понятие *плотности потока вероятности*. Чтобы прийти к этому понятию, рассмотрим интеграл $\int |\psi|^2 dV$, взятый не по всему бесконечному объему, а по некоторому конечному объему V. Этот интеграл представляет собой вероятность нахождения частицы в данном объеме. Вычислим производную от этой вероятности по времени:

$$\frac{d}{dt}\int_V |\psi|^2 dV = \frac{d}{dt}\int_V \psi^*\psi\, dV = \int_V \left(\psi^* \frac{\partial\psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right) dV. \tag{6.1}$$

В соответствии с уравнением (5.1)

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2mi}\nabla^2\psi + \frac{1}{i\hbar}U\psi, \qquad \frac{\partial\psi^*}{\partial t} = \frac{\hbar}{2mi}\nabla^2\psi^* - \frac{1}{i\hbar}U\psi^*$$

(второе уравнение является комплексно сопряженным с первым; оно получено из первого путем замены ψ на ψ^* и i на $-i$). С помощью этих соотношений правую часть формулы (6.1) можно представить в виде

$$-\int_V \frac{\hbar}{2mi}(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*)\, dV + \frac{1}{i\hbar}\int_V (\psi^* U\psi - \psi U\psi^*)\, dV.$$

Второй из этих интегралов, очевидно, равен нулю. Первый интеграл можно записать так:

$$-\int_V \frac{\hbar}{2mi}\nabla(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)\, dV. \tag{6.2}$$

Это вытекает из следующего элементарного вычисления:

$$\nabla(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) = \nabla\psi^*\nabla\psi + \psi^*\nabla^2\psi - \nabla\psi\nabla\psi^* - \psi\nabla^2\psi^* = \psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*.$$

Таким образом, правую часть формулы (6.1) можно заменить выражением (6.2). В результате получим

$$\frac{d}{dt}\int_V |\psi|^2 dV = -\int_V \nabla\left\{\frac{\hbar}{2mi}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)\right\} dV. \tag{6.3}$$

С помощью теоремы Остроградского — Гаусса правую часть этого соотношения можно заменить интегралом по поверхности S, ограничивающей объем V. Это приведет к формуле

$$-\frac{d}{dt}\int\limits_V |\psi|^2 dV = \int\limits_S \left\{\frac{\hbar}{2mi}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)\right\} d\mathbf{S} \quad (6.4)$$

(мы перенесли знак «—» в левую часть формулы).

Из соотношения (6.4) можно заключить, что стоящий справа поверхностный интеграл определяет скорость убывания вероятности нахождения частицы в объеме V и, следовательно, представляет собой поток вероятности через поверхность S. В связи с этим величину

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) \quad (6.5)$$

можно трактовать как плотность потока вероятности.

Воспользовавшись обозначением (6.5), напишем формулу (6.3) следующим образом:

$$\frac{d}{dt}\int\limits_V |\psi|^2 dV = \int\limits_V \left\{\frac{\partial}{\partial t}|\psi|^2\right\} dV = -\int\limits_V \nabla\mathbf{j}\, dV.$$

Ввиду произвольности выбора объема V должно в каждой точке пространства выполняться условие

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi|^2 + \nabla\mathbf{j} = 0. \quad (6.6)$$

Мы пришли к типичному уравнению непрерывности. Аналогичное уравнение, например, в электродинамике имеет вид: $\partial\rho/\partial t + \nabla\mathbf{j} = 0$, где ρ — плотность заряда, а $\mathbf{j}$ — плотность электрического тока (см. т. 1, формулу (51.1)).

Подставив в (6.6) выражение (6.5) для $\mathbf{j}$, получим условие, которому должна удовлетворять пси-функция:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) + \frac{\hbar}{2mi}\nabla(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) = 0. \quad (6.7)$$

Напомним, что $|\psi|^2$ определяет вероятность нахождения частицы в разных точках пространства.

Отсюда вытекает, что пси-функция должна быть: 1) однозначной, 2) непрерывной, 3) конечной (за исключением, быть может, особых точек). Кроме того, из условия (6.7) следует, что пси-функция должна иметь непрерывную и конечную (за исключением, быть может, особых точек) первую производную.

Совокупность перечисленных требований, предъявляемых к пси-функции, носит название *стандартных условий.*

Глава II

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 7. Основные постулаты

В основе квантовой механики лежит несколько постулатов. К их числу можно отнести уже известное нам утверждение о том, что состоянию системы можно сопоставить пси-функцию, а также уравнение Шредингера. В этом параграфе мы рассмотрим еще три постулата[1]).

Первый из них утверждает, что каждую физическую величину можно представить *линейным оператором.*

Под *оператором* подразумевается правило, с помощью которого одной функции φ сопоставляется другая функция f. Символически это записывается так:

$$f = \hat{Q}\varphi. \tag{7.1}$$

Операторы мы будем обозначать буквами с «шляпкой» над ними. Например: $\hat{Q}$, $\hat{A}$, $\hat{x}$, $\hat{\mathbf{p}}$ и т. д.

Оператор называется *линейным*, если он удовлетворяет следующим условиям:

$$\hat{Q}(\varphi_1 + \varphi_2 + \ldots + \varphi_n) = \hat{Q}\varphi_1 + \hat{Q}\varphi_2 + \ldots + \hat{Q}\varphi_n,$$
$$\hat{Q}(c\varphi) = c\hat{Q}\varphi,$$

где c — произвольная постоянная. Оба эти условия можно объединить вместе и записать в компактном виде:

$$\hat{Q}\left(\sum_{m=1}^{n} c_m\varphi_m\right) = \sum_{m=1}^{n} c_m\hat{Q}\varphi_m. \tag{7.2}$$

---

[1]) Выбор системы постулатов квантовой механики не является вполне однозначным. Общепринятой системы постулатов пока не существует.

Из сопоставления формул (3.1) и (7.2) можно заключить, что линейный оператор согласуется с принципом суперпозиции.

В качестве примеров линейных операторов можно привести умножение на x ($\hat{Q} = x$) и дифференцирование по x ($\hat{Q} = \partial/\partial x$). Действительно,

$$x \sum \varphi_m = \sum x\varphi_m, \quad x(c\varphi) = cx\varphi.$$

Аналогично

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\sum \varphi_m\right) = \sum \frac{\partial \varphi_m}{\partial x}, \qquad \frac{\partial}{\partial x}(c\varphi) = c\frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

В математике каждому оператору сопоставляется уравнение

$$\hat{Q}\psi = q\psi, \tag{7.3}$$

где ψ — некоторая функция, q — параметр. Затем ставится задача об отыскании всех функций, обращающих уравнение (7.3) в тождество и вместе с тем удовлетворяющих некоторым дополнительным условиям, например стандартным условиям (см. § 6). Для многих операторов оказывается, что удовлетворяющие поставленным условиям решения уравнения (7.3) получаются не при любых, а лишь при некоторых избранных значениях параметра q. Эти особые значения параметра называются *собственными значениями оператора* $\hat{Q}$, а функции ψ, получающиеся из уравнения (7.3) при подстановке в него вместо q собственных значений, называются *собственными функциями оператора*, принадлежащими соответствующим собственным значениям. Может случиться, что одному и тому же собственному значению соответствует несколько собственных функций. Тогда говорят, что данное собственное значение является *вырожденным*. Число разных функций, принадлежащих собственному значению, называется *кратностью вырождения*.

Второй постулат квантовой механики гласит, что в результате измерения физической величины Q, представляемой оператором $\hat{Q}$, может получаться лишь одно из собственных значений q_m оператора $\hat{Q}$.

Таким образом, уравнение вида (7.3) играет в квантовой механике весьма важную роль. Отметим, что в силу второго постулата параметр q в уравнении

(7.3) должен иметь размерность величины Q. Такую же размерность должен иметь и оператор $\hat{Q}$.

Совокупность собственных значений оператора $\hat{Q}$ называется *спектром оператора* или *спектром величины* Q. Спектр может состоять из дискретных значений q_1, q_2 и т. д.; тогда его называют *дискретным*. Если совокупность собственных значений образует непрерывную последовательность, спектр называется *непрерывным* или *сплошным*. В общем случае спектр может включать как дискретные, так и непрерывные области.

В случае дискретного спектра собственные значения и собственные функции оператора $\hat{Q}$ можно пронумеровать:

$$q_1, q_2, \ldots, q_m, \ldots$$

$$\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_m, \ldots$$

В квантовой механике предполагается, что совокупность собственных функций любой физической величины образует *полную систему*. Это означает, что любую непрерывную функцию ψ можно разложить по собственным функциям, т. е. представить в виде

$$\psi = \sum c_m \psi_m, \tag{7.4}$$

где c_m — постоянные, в общем случае комплексные, коэффициенты.

Представим в виде (7.4) пси-функцию некоторого состояния системы. Третий постулат квантовой механики утверждает, что при измерениях, осуществляемых над системой, находящейся в состоянии ψ, для определения значения величины Q, по функциям которой осуществлено разложение (7.4), вероятность получить значение q_m равна (при надлежащей нормировке функций) квадрату модуля коэффициента c_m.

В соответствии со смыслом коэффициентов c_m должно выполняться условие

$$\sum |c_m|^2 = 1. \tag{7.5}$$

Ниже мы докажем, что при надлежащей нормировке функций ψ_m это условие действительно выполняется.

Если все коэффициенты разложения, кроме одного, с номером m, равны нулю, формула (7.4) переходит

в соотношение: $\psi = \psi_m$ (напомним, что пси-функция определяется с точностью до фазового множителя $e^{i\alpha}$). В этом случае при измерениях всегда будет получаться результат q_m. Следовательно, собственная функция ψ_m есть пси-функция состояния, в котором величина Q имеет определенное значение, равное q_m.

Когда в разложении (7.4) отличен от нуля более чем один коэффициент, величина Q не имеет в состоянии ψ определенного значения. При измерениях для нее будут получаться значения q_1, q_2, ... Естественно предположить, что вероятность, с которой будет получаться то или иное значение, должна определяться весом, с которым входит в (7.4) соответствующая функция ψ_m, т. е. «величиной» коэффициента c_m. Сам c_m ввиду своей комплексности не может быть равен такой вероятности. Поэтому по аналогии с тем, что вероятность обнаружить частицу в пределах объема dV определяется не функцией ψ, а квадратом ее модуля, следует в качестве вероятности взять квадрат модуля c_m. Это рассуждение нельзя рассматривать как доказательство третьего постулата. Оно призвано лишь пояснить, как к этому постулату можно было прийти. Сам же постулат нужно рассматривать как исходное предположение, положенное в основу квантовой механики.

В следующем параграфе мы покажем, что собственные функции любого оператора, представляющего физическую величину с дискретным спектром, образуют так называемую *ортонормированную систему*. Это означает, что

$$\int \psi_m^* \psi_n \, dV = \delta_{mn}. \tag{7.6}$$

Интегрирование производится по всей области изменения переменных, в которой определены функции ψ_k.

В математике имеется понятие *скалярного произведения функций* φ и ψ, которое обозначается символом $\langle \varphi | \psi \rangle$ и определяется следующим образом:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int \varphi^* \psi \, dV \tag{7.7}$$

($dV = dx\,dy\,dz$). Если скалярное произведение равно нулю, функции называются *ортогональными*. Анало-

гично скалярное произведение взаимно перпендикулярных, т. е. ортогональных векторов равно нулю.

Из определения (7.7) следует, что

$$\langle \varphi \mid \psi \rangle^* = \langle \psi \mid \varphi \rangle. \tag{7.8}$$

Скалярный квадрат функции, т. е. скалярное произведение функции на саму себя

$$\langle \varphi \mid \varphi \rangle = \int \varphi^* \varphi \, dV = \int |\varphi|^2 dV$$

есть, очевидно, вещественная положительная величина.

Возьмем произведение вида $\langle a\varphi | b\psi \rangle$, где a и b — комплексные числа. Приняв во внимание определение (7.7), можно написать, что

$$\langle a\varphi \mid b\psi \rangle = a^* b \langle \varphi \mid \psi \rangle. \tag{7.9}$$

Таким образом, при вынесении за знак скалярного произведения постоянных коэффициентов коэффициент при первом сомножителе превращается в комплексно сопряженное с ним число, а коэффициент при втором сомножителе остается без изменений.

Воспользовавшись обозначением (7.7), формулу (7.6), выражающую условие ортонормированности собственных функций, можно записать в виде

$$\langle \psi_m \mid \psi_n \rangle = \delta_{mn}. \tag{7.10}$$

Аналогичному условию удовлетворяют орты прямоугольных координатных осей

$$\mathbf{e}_m \mathbf{e}_n = \delta_{mn}.$$

С помощью условия (7.10) можно найти выражение для коэффициентов c_m, входящих в разложение (7.4). Для этого умножим соотношение (7.4) скалярно на ψ_n и примем во внимание (7.10):

$$\langle \psi_n \mid \psi \rangle = \sum_m c_m \langle \psi_n \mid \psi_m \rangle = \sum_m c_m \delta_{nm} = c_n.$$

Таким образом мы пришли к формуле

$$c_n = \langle \psi_n \mid \psi \rangle = \int \psi_n^* \psi \, dV. \tag{7.11}$$

Знание коэффициентов c_n позволяет найти среднее значение физической величины в том состоянии,

в котором эта величина не имеет определенного значения. Вероятность получить при измерении величины Q значение q_m равна $|c_m|^2$. Следовательно, среднее значение этой величины определяется формулой

$$\langle q\rangle = \sum_m |c_m|^2 q_m = \sum_m c_m^* c_m q_m. \tag{7.12}$$

Согласно (7.11) $c_m^* = \langle \psi | \psi_m \rangle$. Подставим это выражение в формулу (7.12)

$$\langle q\rangle = \sum_m \langle \psi | \psi_m \rangle c_m q_m = \sum_m \langle \psi | q_m \psi_m \rangle c_m.$$

Заменим в соответствии с (7.3) $q_m\psi_m$ через $\hat{Q}\psi_m$, внесем c_m под знак скалярного произведения и воспользуемся линейностью оператора

$$\langle q\rangle = \sum_m \langle \psi | \hat{Q}\psi_m \rangle c_m = \sum_m \langle \psi | \hat{Q} c_m \psi_m \rangle = \left\langle \psi \,\Big|\, \hat{Q} \sum_m c_m \psi_m \right\rangle.$$

Наконец, приняв во внимание (7.4), получим

$$\langle q\rangle = \langle \psi | \hat{Q}\psi \rangle \tag{7.13}$$

или

$$\langle q\rangle = \int \psi^* \hat{Q}\psi \, dV. \tag{7.14}$$

Мы получили одну из важных формул квантовой механики. Она позволяет, зная пси-функцию состояния, находить среднее значение результатов измерений любой физической величины. Для этого нужно знать также вид оператора, соответствующего данной величине.

§ 8. Линейные операторы

Физические величины являются вещественными. Поэтому они могут изображаться только такими операторами, собственные значения которых вещественны. Естественно, что именно такие операторы в основном рассматриваются в квантовой механике. Однако при проведении выкладок часто бывают полезными вспомогательные операторы с комплексными собственными значениями. В связи с этим мы должны будем ознакомиться со свойствами и этих операторов.

Начнем с основных определений. Два оператора $\hat{Q}_1$ и $\hat{Q}_2$, обладающие свойством

$$\langle\varphi\,|\,\hat{Q}_1\psi\rangle=\langle\psi^*\,|\,\hat{Q}_2\varphi^*\rangle, \tag{8.1}$$

где φ и ψ — две произвольные функции, называются *транспонированными* друг с другом. Оператор, транспонированный с $\hat{Q}$, принято обозначать символом $\tilde{\hat{Q}}$ Следовательно, если $\hat{Q}_1$ в (8.1) обозначить просто $\hat{Q}$, то $\hat{Q}_2$ нужно обозначить символом $\tilde{\hat{Q}}$:

$$\langle\varphi\,|\,\hat{Q}\psi\rangle=\langle\psi^*\,|\,\tilde{\hat{Q}}\varphi^*\rangle. \tag{8.2}$$

Итак, операторы $\hat{Q}$ и $\tilde{\hat{Q}}$, удовлетворяющие условию (8.2), называются транспонированными друг с другом. Приняв во внимание определение (7.7), условие (8.2) можно написать в виде

$$\int\varphi^*\hat{Q}\psi\,dV=\int\psi\tilde{\hat{Q}}\varphi^*\,dV. \tag{8.3}$$

Сопоставим оператору $\hat{Q}$ оператор $\hat{Q}^+$, такой, что для любой произвольно взятой пары функций φ и ψ выполняется равенство

$$\langle\varphi\,|\,\hat{Q}\psi\rangle=\langle\hat{Q}^+\varphi\,|\,\psi\rangle. \tag{8.4}$$

Оператор $\hat{Q}^+$ называют *эрмитово сопряженным* (или просто *сопряженным*) оператору $\hat{Q}$. В то время как оператор $\hat{Q}$ действует на функцию, стоящую справа от него, оператор $\hat{Q}^+$ действует на функцию, стоявшую слева от Q. Таким образом, добавление к символу оператора $\hat{Q}$ знака сопряжения «+» переключает действие оператора с функции, стоящей справа от него, на функцию, стоящую слева от него. Если принять правило, согласно которому оператор $\hat{Q}^+$ пишется справа от функции, на которую он действует, то соотношение (8.4), определяющее сопряженный оператор, примет вид

$$\langle\varphi\,|\,\hat{Q}\psi\rangle=\langle\varphi\hat{Q}^+\,|\,\psi\rangle. \tag{8.5}$$

Следовательно, в выражениях вида (8.5) одновременно с добавлением к символу оператора знака сопряжения нужно переносить «перегородку» из левого по отношению к оператору положения в правое.

Определим еще оператор $\hat{Q}^*$, удовлетворяющий условию

$$(\hat{Q}\varphi)^* = \hat{Q}^*\varphi^*. \qquad (8.6)$$

Такой оператор называют *комплексно сопряженным* оператору $\hat{Q}$.

Преобразуем правую часть равенства (8.2), приняв во внимание свойство (7.8) скалярного произведения:

$$\langle\psi^* \,|\, \tilde{\hat{Q}}\varphi^*\rangle = \langle\tilde{\hat{Q}}\varphi^* \,|\, \psi^*\rangle^* = \langle(\tilde{\hat{Q}}\varphi^*)^* \,|\, \psi\rangle = \langle\tilde{\hat{Q}}^*\varphi \,|\, \psi\rangle.$$

Мы воспользовались тем, что в соответствии с определением (8.6) $(\tilde{\hat{Q}}\varphi^*)^* = \tilde{\hat{Q}}^*\varphi$. В результате формула (8.2) примет вид

$$\langle\varphi \,|\, \hat{Q}\psi\rangle = \langle\tilde{\hat{Q}}^*\varphi \,|\, \psi\rangle.$$

Из сравнения с (8.4) вытекает, что

$$\hat{Q}^+ = \tilde{\hat{Q}}^*, \qquad (8.7)$$

где под $\tilde{\hat{Q}}^*$ подразумевается оператор, комплексно сопряженный транспонированному оператору $\tilde{\hat{Q}}$. Соотношение (8.7) показывает, что эрмитово сопряженный оператор $\hat{Q}^+$, вообще говоря, не совпадает с комплексно сопряженным оператором $\hat{Q}^*$.

Пусть оператор представляет собой умножение на комплексное число: $\hat{C} = c$. Найдем эрмитово сопряженный оператор. Согласно (8.5)

$$\langle\varphi \,|\, \hat{C}\psi\rangle = \langle\varphi\hat{C}^+ \,|\, \psi\rangle.$$

Оператор $\hat{C}^+$, очевидно, также будет некоторым числом. Поэтому, воспользовавшись свойством (7.9), можно написать:

$$\hat{C}\,\langle\varphi \,|\, \psi\rangle = (\hat{C}^+)^*\,\langle\varphi \,|\, \psi\rangle,$$

откуда следует, что $\hat{C} = (\hat{C}^+)^*$, т. е. $\hat{C}^* = \hat{C}^+$. Итак,

$$\text{если} \quad \hat{C} = c, \quad \text{то} \quad \hat{C}^+ = c^* \qquad (8.8)$$

и, значит, $\hat{C}^+ = \hat{C}^*$.

Мы определили три вида операторов, которые можно сопоставить данному оператору $\hat{Q}$: транспонированный оператор $\tilde{\hat{Q}}$, эрмитово сопряженный $\hat{Q}^+$

и комплексно сопряженный $\hat{Q}^*$. Теперь выясним, каким условиям должен удовлетворять оператор для того, чтобы его собственные значения были вещественными. Умножим уравнение $\hat{Q}\psi_n = q_n\psi_n$ скалярно на ψ_n:

$$\langle\psi_n | \hat{Q}\psi_n\rangle = q_n \langle\psi_n | \psi_n\rangle.$$

Квадрат ψ_n заведомо веществен (для нормированных функций он равен единице). Поэтому для вещественности q_n необходимо, чтобы была вещественной левая часть равенства, т. е. выполнялось условие

$$\langle\psi_n | \hat{Q}\psi_n\rangle = \langle\psi_n | \hat{Q}\psi_n\rangle^*$$

или с учетом (7.8)

$$\langle\psi_n | \hat{Q}\psi_n\rangle = \langle\hat{Q}\psi_n | \psi_n\rangle.$$

Сравнение с (8.4) показывает, что это условие будет выполнено, если оператор $\hat{Q}$ совпадает с эрмитово сопряженным ему оператором $\hat{Q}^+$. Оператор, для которого выполняется равенство

$$\hat{Q} = \hat{Q}^+, \qquad (8.9)$$

называется *самосопряженным* или *эрмитовым*. С учетом соотношения (8.7) условие эрмитовости оператора можно написать в виде

$$\hat{Q} = \tilde{\hat{Q}}^*. \qquad (8.10)$$

Итак, мы пришли к выводу, что физические величины должны изображаться самосопряженными (эрмитовыми) операторами $\hat{Q}$, для которых справедливо соотношение

$$\langle\varphi | \hat{Q}\psi\rangle = \langle\hat{Q}\varphi | \psi\rangle \qquad (8.11)$$

(см. (8.4) и (8.9)). Рассматривая $\hat{Q}$ в правой части как $\hat{Q}^+$, это соотношение можно написать также в виде

$$\langle\varphi | \hat{Q}\psi\rangle = \langle\varphi\hat{Q} | \psi\rangle \qquad (8.12)$$

(для самосопряженных операторов «перегородку» можно ставить по любую сторону от оператора).

Из (8.11) вытекает, что для эрмитового оператора справедливо соотношение

$$\int \varphi^*\hat{Q}\psi\, dV = \int \psi\hat{Q}^*\varphi^*\, dV, \qquad (8.13)$$

которое также можно рассматривать как определение самосопряженных операторов.

Покажем, что собственные функции эрмитовых операторов взаимно ортогональны. Напишем уравнение (7.3) для m-го и n-го собственных значений величины Q:

$$\hat{Q}\psi_m = q_m\psi_m, \quad \hat{Q}\psi_n = q_n\psi_n.$$

Умножим первое уравнение скалярно на ψ_n справа, а второе — на ψ_m слева. В результате получим

$$\langle \hat{Q}\psi_m | \psi_n \rangle = q_m \langle \psi_m | \psi_n \rangle,$$
$$\langle \psi_m | \hat{Q}\psi_n \rangle = q_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle.$$

В силу эрмитовости оператора левые части этих уравнений равны (см. (8.11)). Поэтому, вычтя из верхнего уравнения нижнее, найдем, что

$$(q_m - q_n)\langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0,$$

откуда следует, что при $q_m \neq q_n$ (т. е. при $m \neq n$ [1])) скалярное произведение собственных функций ψ_m и ψ_n равно нулю: $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0$, а это и означает, что указанные функции ортогональны.

В § 3 было показано, что пси-функция определяется с точностью до произвольного комплексного множителя. В случае дискретного спектра этот множитель всегда можно выбрать так, чтобы квадрат каждой из функций ψ_k был равен единице. Тогда система собственных функций окажется ортонормированной. Таким образом, мы доказали формулу (7.10). В дальнейшем мы будем предполагать, что собственные функции дискретного спектра нормированы на единицу.

Наконец, воспользуемся свойством ортонормированности собственных функций для доказательства соотношения (7.5). Подставим выражение (7.4) в условие нормировки пси-функции (см. (4.2)), приняв

---

[1]) Мы предполагаем, что каждому q_k принадлежит только одна собственная функция, т. е. отсутствует вырождение.

во внимание (7.10):

$$1 = \int \psi^*\psi\, dV = \int \Big(\sum_m c_m^*\psi_m^*\Big)\Big(\sum_n c_n\psi_n\Big)dV =$$
$$= \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle\psi_m \,|\, \psi_n\rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_m |c_m|^2,$$

что и требовалось доказать.

§ 9. Представление операторов в матричной форме [1])

Уравнение

$$f = \hat{Q}\varphi \tag{9.1}$$

можно записать в матричной форме. Для этого разложим функции f и φ по собственным функциям $\psi_k^{(r)}$ некоторого вспомогательного оператора $\hat{R}$, причем будем предполагать, что система функций $\psi_k^{(r)}$ является ортонормированной, т. е.

$$\langle\psi_m^{(r)} \,|\, \psi_n^{(r)}\rangle = \delta_{mn}. \tag{9.2}$$

Итак, положим, что

$$\varphi = \sum_n a_n \psi_n^{(r)}, \tag{9.3}$$

$$f = \sum_k b_k \psi_k^{(r)}, \tag{9.4}$$

где

$$a_n = \langle\psi_n^{(r)} \,|\, \varphi\rangle, \quad b_k = \langle\psi_k^{(r)} \,|\, f\rangle \tag{9.5}$$

(см. формулу (7.11)).

При фиксированном выборе функций $\psi_m^{(r)}$ функция φ будет определяться набором коэффициентов a_n, а функция f — набором [2]) коэффициентов b_k. Поэтому, скажем, функцию φ можно представить как

---

[1]) Прежде чем приступить к чтению этого параграфа, полезно ознакомиться с Приложением VII тома 1.

[2]) Аналогично при заданном базисе (т. е. системе ортов $\mathbf{e}_k$) вектор $\mathbf{a}$ определяется набором чисел a_k — его компонент.

столбец (т. е. матрицу порядка $\infty \times 1$)

$$\varphi = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ a_n \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}, \tag{9.6}$$

либо как строку (т. е. матрицу порядка $1 \times \infty$)[1])

$$\varphi = (a_1 a_2 \ldots a_n \ldots). \tag{9.7}$$

То же самое справедливо и для функции f.

Подставим разложения (9.3) и (9.4) в уравнение (9.1), учтя, что a_n и b_k суть числа, на которые оператор $\hat{Q}$ не действует. В результате получим

$$\sum_k b_k \psi_k^{(r)} = \sum_n a_n \hat{Q} \psi_n^{(r)}.$$

Умножим скалярно обе части этого равенства на $\psi_m^{(r)}$:

$$\sum_k b_k \langle \psi_m^{(r)} | \psi_k^{(r)} \rangle = \sum_n a_n \langle \psi_m^{(r)} | \hat{Q} \psi_n^{(r)} \rangle.$$

Согласно формуле (9.2) коэффициент при b_k равен δ_{mk}. Поэтому сумма, стоящая слева, равна просто b_m, и мы приходим к соотношению

$$b_m = \sum_n Q_{mn} a_n, \tag{9.8}$$

где символом Q_{mn} обозначено следующее выражение:

$$Q_{mn} = \langle \psi_m^{(r)} | \hat{Q} \psi_n^{(r)} \rangle = \int (\psi_m^{(r)})^* \hat{Q} \psi_n^{(r)} \, dV. \tag{9.9}$$

Уравнение (9.1) определяет правило, с помощью которого функция φ преобразуется в функцию f. Уравнение (9.8) определяет правило, с помощью которого совокупность коэффициентов a_n (представляющая функцию φ) преобразуется в совокупность ко-

---

[1]) Из соображений упрощения набора мы обозначаем матрицы не с помощью двойных прямых линий по бокам (как это сделано в первом томе), а с помощью круглых скобок (так в томе I обозначались тензоры). Это не сможет привести к недоразумениям, так как с тензорами в этом томе мы встречаться не будем.

эффициентов b_m (представляющую функцию f). Следовательно, уравнение (9.8) представляет собой другую форму записи уравнения (9.1). Коэффициенты a_n представляют в этом уравнении функции φ, коэффициенты b_m — функцию f. Совокупность величин Q_{mn} представляет оператор $\hat{Q}$. Эта совокупность может быть записана в виде квадратной матрицы с бесконечным числом строк и столбцов:

$$\hat{Q} = \begin{Vmatrix} Q_{11} & Q_{12} & \dots & Q_{1n} & \dots \\ Q_{21} & Q_{22} & \dots & Q_{2n} & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ Q_{m1} & Q_{m2} & \dots & Q_{mn} & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{Vmatrix}. \tag{9.10}$$

Матричному соотношению между функциями f и φ можно придать форму, и внешне сходную с уравнением (9.1). Для этого покажем, что выражение

$$\begin{Vmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ b_m \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} Q_{11} & Q_{12} & \dots & \dots \\ Q_{21} & Q_{22} & \dots & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & Q_{mn} & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ a_n \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{Vmatrix}, \tag{9.11}$$

где справа стоит произведение двух матриц, эквивалентно формуле (9.8).

Согласно правилу перемножения матриц (см. т. 1, формулу (VII. 28)) элементы β_{mk} матрицы В получаются из элементов γ_{mn} и α_{nk} перемножаемых матриц Г и А (В = ГА) с помощью формулы

$$\beta_{mk} = \sum_n \gamma_{mn}\alpha_{nk}. \tag{9.12}$$

Если матрица А имеет только один столбец с элементами $\alpha_{n1} = \alpha_n$, формула (9.12) дает для элементов матрицы В значения $\beta_{m1} = \sum_n \gamma_{mn}\alpha_n$. Следовательно, матрица-произведение также оказывается столбцом с элементами $\beta_{m1} = \beta_m$, причем

$$\beta_m = \sum_n \gamma_{mn}\alpha_n. \tag{9.13}$$

Взяв вместо α_n, γ_{mn} и β_m соответственно a_n, Q_{mn} и b_m, мы придем к соотношению (9.8). Тем самым доказана правомерность матричной записи (9.11).

Итак, оператор $\hat{Q}$ можно записать в виде матрицы (9.10), элементы которой вычисляются по формуле (9.9). Эти элементы зависят от выбора *«базиса»*, т. е. вспомогательного оператора $\hat{R}$, собственные функции которого используются для разложения функций φ и f. Коэффициенты разложения функций φ и f также зависят от выбора $\hat{R}$. О совокупности коэффициентов a_n, совокупности коэффициентов b_m и матрице Q_{mn} говорят соответственно как о функции φ, функции f и операторе $\hat{Q}$, взятых в *r-представлении*. Если $\hat{R}$ есть оператор координаты, говорят о координатном представлении функций и оператора. Если $\hat{R}$ — оператор импульса, получится импульсное представление, и т. д. Заметим, что все операторы и функции, входящие в любое соотношение, всегда нужно брать в одинаковом представлении.

Если в формуле (9.9) в качестве функций ψ_k взять собственные функции $\psi_k^{(q)}$ самого оператора $\hat{Q}$, то получится оператор в своем *собственном представлении*. Так как в этом случае функции, которые используются для вычисления матричных элементов по формуле (9.9), удовлетворяют уравнению $\hat{Q}\psi_n = q_n\psi_n$, то имеет место следующее упрощение:

$$Q_{mn} = \langle \psi_m^{(q)} \,|\, \hat{Q}\psi_n^{(q)} \rangle = \langle \psi_m^{(q)} \,|\, q_n\psi_n^{(q)} \rangle = q_n\delta_{mn}. \quad (9.14)$$

Полученный результат означает, что матрица оператора в его собственном представлении оказывается диагональной, причем диагональные элементы совпадают с собственными значениями оператора:

$$(Q_{mn}) = \begin{pmatrix} q_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & q_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & q_3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (9.15)$$

Если оператор $\hat{Q}$ взять в его собственном представлении (функции φ и f также нужно взять в q-представлении), то соотношение (9.8) упрощается следующим образом:

$$b_m = \sum_n Q_{mn}a_n = \sum_n q_n\delta_{mn}a_n = q_m a_m. \quad (9.16)$$

Этот результат означает, что коэффициент b_m получается из a_m умножением на соответствующий диагональный элемент матрицы, определяющей оператор в его собственном представлении.

Возьмем в уравнении (9.1) в качестве φ собственную функцию $\psi_k^{(r)}$ оператора $\hat{R}$:

$$f = \hat{Q}\psi_k^{(r)}. \tag{9.17}$$

Тогда, согласно (9.2) и (9.5), $a_n = \delta_{nk}$. Подставив это значение в (9.8), получим, что

$$b_m = \sum_n Q_{mn}\delta_{nk} = Q_{mk}.$$

Следовательно, учтя (9.4), функцию (9.17) можно представить в виде

$$\hat{Q}\psi_k^{(r)} = \sum_m Q_{mk}^{(r)}\psi_m^{(r)} \tag{9.18}$$

(мы поставили при матричном элементе верхний индекс (r), чтобы подчеркнуть, что он вычислен в r-представлении).

Соотношение (9.18) можно трактовать так, что $|Q_{mk}|^2$ определяет вероятность того, что система, состояние которой описывается функцией $\hat{Q}\psi_k^{(r)}$, окажется в состоянии $\psi_m^{(r)}$. Иными словами, $|Q_{mk}|^2$ дает вероятность того, что система в результате воздействия, описываемого оператором $\hat{Q}$, перейдет из состояния $\psi_k^{(r)}$ в состояние $\psi_m^{(r)}$. В соответствии с этим Q_{mk} называют матричным элементом, соответствующим переходу из состояния k в состояние m.

Приведем несколько определений, касающихся матриц. Матрица $\tilde{A}$ называется *транспонированной* по отношению к матрице A, если выполняется соотношение

$$(\tilde{A})_{mn} = A_{nm}. \tag{9.19}$$

Таким образом, транспонированная матрица получается из исходной заменой строк столбцами.

Матрица A^*, элементы которой комплексно сопряжены с элементами матрицы A:

$$(A^*)_{mn} = (A_{mn})^*, \tag{9.20}$$

называется *комплексно сопряженной* с матрицей A.

Эрмитово сопряженной с матрицей A называется такая матрица A^+, элементы которой определяются с помощью правила

$$A^+_{mn} = (\widetilde{A}_{mn})^* = A^*_{nm}. \tag{9.21}$$

Следовательно, матрица A^+ получается из матрицы A путем последовательного выполнения операций транспонирования и комплексного сопряжения. Соотношение (9.21) аналогично соотношению (8.7), определяющему эрмитово сопряженный оператор.

Наконец, *самосопряженной* или *эрмитовой* называется матрица A_{mn}, удовлетворяющая условию

$$A_{mn} = A^*_{nm} = A^+_{mn} \tag{9.22}$$

(ср. с (8.9) и (8.10)). Таким образом, в случае эрмитовой матрицы элементы транспонированной матрицы совпадают с комплексно сопряженными элементами исходной матрицы.

Покажем, что определение (9.21) эрмитово сопряженной матрицы согласуется с определением (8.7) эрмитово сопряженного оператора. В соответствии с (9.9), (8.7) и (8.3)

$$A^+_{mn} = \langle \psi_m \,|\, \psi_n \hat{A}^+ \rangle = \langle \psi_n \hat{A}^+ \,|\, \psi_m \rangle^* = \langle \psi_n \,|\, \hat{A} \psi_m \rangle^* = A^*_{nm}.$$

Следовательно, взяв в качестве исходного определение (8.7), мы пришли к определению (9.21).

Найдем матричное выражение, эквивалентное скалярному произведению двух функций $\langle \varphi | \psi \rangle$. Разложим эти функции по собственным функциям ψ_k некоторого оператора $\hat{R}$:

$$\varphi = \sum_m a_m \psi_m, \quad \psi = \sum_n b_n \psi_n.$$

Подстановка этих выражений в формулу (7.9) дает

$$\langle \varphi \,|\, \psi \rangle = \left\langle \sum_m a_m \psi_m \,\middle|\, \sum_n b_n \psi_n \right\rangle = \sum_{m,n} a^*_m b_n \langle \psi_m \,|\, \psi_n \rangle =$$
$$= \sum_{m,n} a^*_m b_n \delta_{mn} = \sum_n a^*_n b_n \tag{9.23}$$

(см. (7.10)).

В r-представлении функции φ и ψ определяются матрицами

$$\varphi \sim A = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}, \quad \psi \sim B = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}.$$

Для того чтобы получить выражение (9.23), нужно перемножить матрицы A^+ и B. Действительно, по правилу умножения матриц

$$(a_1^* a_2^* \ldots) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} = \sum_n a_n^* b_n.$$

Итак, мы пришли к формуле

$$\langle \varphi | \psi \rangle = A^+ B. \tag{9.24}$$

Комплексно сопряженной функции φ под знаком интеграла в формуле (7.7) соответствует эрмитово сопряженная матрица в формуле (9.24).

Найдем матричное выражение для среднего значения величины Q. Для этого разложим пси-функцию рассматриваемого состояния по собственным функциям некоторого оператора $\hat{R}$ (т. е. возьмем пси-функцию в r-представлении): $\psi = \sum c_k \psi_k^{(r)}$ и подставим это разложение в формулу (7.14):

$$\langle q \rangle = \left\langle \sum_m c_m \psi_m \middle| \hat{Q} \sum_n c_n \psi_n \right\rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \psi_m | \hat{Q} \psi_n \rangle.$$

Выражение $\langle \psi_m | \hat{Q} \psi_n \rangle$ есть матричный элемент оператора $\hat{Q}$ в r-представлении. Следовательно,

$$\langle q \rangle = \sum_{m,n} c_m^* Q_{mn} c_n. \tag{9.25}$$

Полученная формула является матричным аналогом формулы (7.14).

Если оператор $\hat{Q}$ взять в собственном представлении (тогда и пси-функцию нужно брать в q-представлении), матричные элементы будут равны: $Q_{mn} = q_n \delta_{mn}$ (см. (9.14)), так что формула (9.25)

принимает вид

$$\langle q\rangle = \sum_{m,\,n} c_m^* q_n \delta_{mn} c_n = \sum_m c_m^* q_m c_m,$$

совпадающий с выражением (7.12).

Наконец, выясним, как можно решить в матричном виде уравнение $\hat{Q}\psi = q\psi$, т. е. как, зная матрицу Q_{mn} в r-представлении, найти собственные значения q_n и собственные функции (в r-представлении) величины Q. Подставим в уравнение вместо $\psi(x)$ ее разложение по собственным функциям $\psi_n(x)$ оператора $\hat{R}$:

$$\sum_n c_n \hat{Q}\psi_n(x) = q \sum_n c_n \psi_n(x).$$

Умножим это соотношение скалярно на $\psi_m(x)$:

$$\sum_n c_n \langle\psi_m | \hat{Q}\psi_n\rangle = q \sum_n c_n \langle\psi_m | \psi_n\rangle.$$

Множитель при c_n слева есть Q_{mn} — матричный элемент оператора $\hat{Q}$ в r-представлении, множитель при c_n справа есть δ_{mn}. Следовательно,

$$\sum_n c_n Q_{mn} = q \sum_n c_n \delta_{mn} = q c_m. \tag{9.26}$$

Беря в (9.26) последовательно $m = 1, 2, \ldots$, мы получим систему бесконечного числа линейных однородных уравнений с бесконечным числом неизвестных $c_1, c_2, \ldots$ (матрица Q_{mn} предполагается заданной):

$$\begin{array}{l} (Q_{11} - q)c_1 + Q_{12}c_2 + \ldots + Q_{1m}c_m + \ldots = 0, \\ Q_{21}c_1 + (Q_{22} - q)c_2 + \ldots + Q_{2m}c_m + \ldots = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ Q_{m1}c_1 + Q_{m2}c_2 + \ldots + (Q_{mm} - q)c_m + \ldots = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \tag{9.27}$$

Как было выяснено в Приложении VIII тома 1, система однородных линейных уравнений имеет ненулевое решение только в том случае, если определитель системы равен нулю:

$$\begin{vmatrix} Q_{11} - q & Q_{12} & \ldots & Q_{1m} & \ldots \\ Q_{21} & Q_{22} - q & \ldots & Q_{2m} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ Q_{m1} & Q_{m2} & \ldots & Q_{mm} - q & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} = 0. \tag{9.28}$$

Соотношение (9.28) представляет собой уравнение бесконечно большой степени для неизвестной q. Его следует рассматривать как предел выражения вида (9.28), написанного для конечного числа N строк и столбцов, получающийся при $N \to \infty$. Разумеется, что уравнение (9.28) имеет смысл лишь в том случае, если такой предел существует.

Уравнение (9.28) имеет бесконечно большое число корней: $q_1, q_2, \ldots, q_m, \ldots$ Они представляют собой те значения q, при которых получаются ненулевые значения коэффициентов $c_1, c_2, \ldots, c_n, \ldots$, определяющих $\psi(x)$ в r-представлении (в котором заданы Q_{mn}). Следовательно, корни уравнения (9.28) суть собственные значения величины Q.

Подставив в систему (9.27) $q = q_1$ и разрешив ее относительно неизвестных c_n, найдем набор коэффициентов c_n, которые определяют собственную функцию оператора $\hat{Q}$, отвечающую $q = q_1$. Подставив в (9.27) $q = q_2$, найдем набор коэффициентов, определяющих вторую собственную функцию, и т. д. Таким образом, будет решена задача на нахождение собственных значений и собственных функций оператора $\hat{Q}$, заданного матрицей Q_{mn}.

Если матрица Q_{mn} определена в ее собственном представлении, все недиагональные элементы будут равны нулю и уравнение (9.28) примет вид

$$\begin{vmatrix} Q_{11}-q & 0 & \ldots & 0 & \ldots \\ 0 & Q_{22}-q & \ldots & 0 & \ldots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \ldots & Q_{mm}-q & \ldots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} = 0.$$

Корни этого уравнения, очевидно, равны: $q_1 = Q_{11}$, $q_2 = Q_{22}, \ldots, q_m = Q_{mm}, \ldots$, так что мы приходим к уже известному результату: диагональные элементы матрицы, написанной в ее собственном представлении, равны собственным значениям данной величины.

Итак, чтобы привести матрицу Q_{mn} к диагональному виду, нужно составить уравнение (9.28) и найти его корни. Эти корни и будут элементами матрицы после приведения ее к диагональному виду (см. (9.15)).

Коммутирующие операторы имеют общую систему собственных функций (см. следующий параграф). Следовательно, их матрицы могут быть одновременно приведены к диагональному виду.

§ 10. Алгебра операторов

Линейные операторы можно складывать и перемножать. В дальнейшем, чтобы не повторяться, мы слово «линейный» будем опускать, однако всегда будут подразумеваться линейные операторы.

Суммой операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ называется оператор $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$, определяемый условием

$$\hat{C}\varphi = (\hat{A} + \hat{B})\varphi = \hat{A}\varphi + \hat{B}\varphi. \tag{10.1}$$

Подставив выражение (10.1) в формулу (9.9), получим соотношение между операторами $\hat{A}$, $\hat{B}$ и $\hat{C}$ в матричной форме

$$C_{mn} = A_{mn} + B_{mn}. \tag{10.2}$$

Это соотношение согласуется с правилом сложения матриц (см. т. 1, формулу (VII. 25)).

Произведением операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ называется оператор $\hat{\Pi} = \hat{A}\hat{B}$, определяемый условием

$$\hat{\Pi}\varphi = (\hat{A}\hat{B})\varphi = \hat{A}(\hat{B}\varphi) \tag{10.3}$$

(чтобы получить функцию $\hat{\Pi}\varphi$, нужно найти функцию $\hat{B}\varphi$, а затем подействовать на нее оператором $\hat{A}$). Согласно формуле (9.8)

$$\Pi_{mn} = \langle\psi_m | \hat{A}\hat{B}\psi_n\rangle = \langle\psi_m | \hat{A}(\hat{B}\psi_n)\rangle, \tag{10.4}$$

где ψ_k — собственная функция оператора $\hat{R}$.

Функцию $\hat{B}\psi_n$ можно, как и всякую другую функцию, разложить в ряд по собственным функциям ψ_k того же оператора $\hat{R}$, т. е. представить в виде $\hat{B}\psi_n = \sum c_k\psi_k$, причем для коэффициентов c_k получается по формуле (7.11) значение $c_k = \langle\psi_k | \hat{B}\psi_n\rangle$. Последнее выражение есть матричный элемент B_{kn} оператора $\hat{B}$ в r-представлении. Следовательно,

$$\hat{B}\psi_n = \sum_k B_{kn}\psi_k. \tag{10.5}$$

Подстановка выражения (10.5) в (10.4) дает

$$\Pi_{mn}=\left\langle\psi_m\middle|\hat{A}\left(\sum_k B_{kn}\psi_k\right)\right\rangle=\sum_k B_{kn}\langle\psi_m\,|\,\hat{A}\psi_k\rangle=$$
$$=\sum_k B_{kn}A_{mk}.$$

Наконец, поменяв местами сомножители, придем к формуле

$$\Pi_{mn}=\sum_k A_{mk}B_{kn}, \qquad (10.6)$$

которая согласуется с правилом перемножения матриц.

В соответствии с определением произведения операторов под квадратом оператора $\hat{Q}^2$ следует понимать двукратное действие на функцию оператора $\hat{Q}$:

$$\hat{Q}^2\varphi=\hat{Q}(\hat{Q}\varphi). \qquad (10.7)$$

Аналогично определяются и более высокие степени оператора.

Найдем оператор, транспонированный с произведением операторов $\hat{\Pi}=\hat{A}\hat{B}$. Используя определение (8.2) транспонированного оператора и свойство (7.8) скалярного произведения двух функций, можно написать следующую цепочку преобразований:

$$\langle\varphi\,|\,\hat{A}\hat{B}\psi\rangle=\langle(\hat{B}\psi)^*\,|\,\tilde{\hat{A}}\varphi^*\rangle=\langle\tilde{\hat{A}}\varphi^*\,|\,(\hat{B}\psi)^*\rangle^*=$$
$$=\langle(\tilde{\hat{A}}\psi^*)^*\,|\,\hat{B}\psi\rangle=\langle\psi^*\,|\,\tilde{\hat{B}}(\tilde{\hat{A}}\varphi^*)\rangle=\langle\psi^*\,|\,\tilde{\hat{B}}\tilde{\hat{A}}\varphi^*\rangle.$$

Вместе с тем по определению

$$\langle\varphi\,|\,\hat{\Pi}\psi\rangle=\langle\psi^*\,|\,\tilde{\hat{\Pi}}\varphi^*\rangle.$$

Из сравнения полученных соотношений следует, что

$$\widetilde{\hat{A}\hat{B}}=\tilde{\hat{B}}\tilde{\hat{A}}, \qquad (10.8)$$

т. е. оператор, транспонированный с произведением двух операторов, равен произведению транспонированных сомножителей, взятых в обратном порядке.

Аналогичное соотношение имеет место для транспонированных матриц. Согласно (10.6) матричный элемент произведения AB матриц A и B равен

$(AB)_{mn} = \sum\limits_k A_{mk}B_{kn}$. Воспользовавшись соотношением (9.19), можно написать:

$$(\widetilde{AB})_{mn} = (AB)_{nm} =$$
$$= \sum_k A_{nk}B_{km} = \sum_k \tilde{A}_{kn}\tilde{B}_{mk} = \sum_k \tilde{B}_{mk}\tilde{A}_{kn} = (\tilde{B}\tilde{A})_{mn},$$

откуда следует, что

$$\widetilde{AB} = \tilde{B}\tilde{A}. \qquad (10.9)$$

Согласно формуле (8.6)

$$(\hat{A}\hat{B}\varphi)^* = (\hat{A}\hat{B})^* \varphi^*.$$

Вместе с тем

$$(\hat{A}\hat{B}\varphi)^* = [\hat{A}(\hat{B}\varphi)]^* = \hat{A}^*(\hat{B}\varphi)^* = \hat{A}^*\hat{B}^*\varphi^*.$$

Из сравнения этих выражений получается соотношение

$$(\hat{A}\hat{B})^* = \hat{A}^*\hat{B}^*. \qquad (10.10)$$

Наконец, найдем оператор, эрмитово сопряженный с оператором $\hat{A}\hat{B}$. Рассматривая $\hat{A}\hat{B}$ как единый оператор, напишем соотношение (8.5) в виде

$$\langle\varphi \mid \hat{A}\hat{B}\psi\rangle = \langle\varphi\,(\hat{A}\hat{B})^+ \mid \psi\rangle.$$

Если же учесть, что $\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi)$, можно написать:

$$\langle\varphi \mid \hat{A}\hat{B}\psi\rangle = \langle\varphi\hat{A}^+ \mid \hat{B}\psi\rangle = \langle(\varphi\hat{A}^+)\,\hat{B}^+ \mid \psi\rangle = \langle\varphi\hat{A}^+\hat{B}^+ \mid \psi\rangle.$$

Сопоставление обоих сооотношений дает, что

$$(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{A}^+\hat{B}^+. \qquad (10.11)$$

Полученный результат означает, что в то время как до сопряжения сначала действуют на функцию оператором $\hat{B}$, а затем на получившийся результат — оператором $\hat{A}$, после сопряжения действуют на функцию сначала оператором $\hat{A}^+$, а затем на получившийся результат — оператором $\hat{B}^+$. Следовательно, сопряжение меняет последовательность, в которой действуют операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$. Это справедливо и при большем чем два числе сомножителей.

Возьмем оператор вида $\hat{C}\hat{Q}$, где оператор $\hat{C}$ есть просто умножение на число c. Согласно (10.11)

$(\hat{C}\hat{Q})^+ = \hat{C}^+\hat{Q}^+$. В § 8 было показано (см. (8.8)), что если $\hat{C} = c$, то $\hat{C}^+ = \hat{C}^*$. С учетом этого обстоятельства можно написать соотношение

$$(\hat{C}\hat{Q})^+ = \hat{C}^*\hat{Q}^+. \tag{10.12}$$

В частности,

$$(i\hat{Q})^+ = -i\hat{Q}^+. \tag{10.13}$$

Найдем матрицу, эрмитово сопряженную произведению матриц A и B. Согласно (9.21)

$$(AB)^+_{mn} = (AB)^*_{nm} = \\ = \Big(\sum_k A_{nk}B_{km}\Big)^* = \sum_k A^*_{nk}B^*_{km} = \sum_k B^+_{mk}A^+_{kn}.$$

Полученный результат означает, что

$$(AB)^+ = B^+A^+. \tag{10.14}$$

Матрица, эрмитово сопряженная произведению двух матриц, равна произведению эрмитово сопряженных матриц, взятых в обратном порядке.

Теперь мы имеем возможность пояснить, почему эрмитово сопряженный оператор следует писать справа от функции, на которую он действует. Для этого обратимся к уравнению (9.8), описывающему преобразование функции φ в функцию f под действием оператора $\hat{Q}$. Запишем это уравнение следующим образом:

$$b_{m1} = \sum_n Q_{mn}a_{n1}. \tag{10.15}$$

Индекс «1» указывает на то, что матрицы a и b имеют только по одному столбцу.

Соотношение (10.15) можно написать так:

$$b = Qa, \tag{10.16}$$

где b, Q и a — соответствующие матрицы. Напишем соотношение, эрмитово сопряженное с (10.16), причем воспользуемся формулой (10.14):

$$b^+ = (Qa)^+ = a^+Q^+. \tag{10.17}$$

При эрмитовом сопряжении матриц столбцы заменяются строками и, кроме того, матричные элементы заменяются их комплексно сопряженными (см.

(9.21)). Следовательно, матрицы b^+ и a^+ имеют только по одной строке. Представив матрицы, фигурирующие в (10.17), в виде таблиц, получим

$$(b_1^* b_2^* \ldots b_m^* \ldots) = (a_1^* a_2^* \ldots a_n^* \ldots) \begin{pmatrix} Q_{11}^* & Q_{21}^* \ldots \\ Q_{12}^* & Q_{22}^* \ldots \\ \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \end{pmatrix}. \tag{10.18}$$

Здесь матрица с элементами Q_{mn}^* представляет оператор $\hat{Q}^+$.

Легко видеть, что правильный результат может получиться только в том случае, если матрица Q^+ в выражениях (10.17) и (10.18) стоит справа от матрицы a^+ (напомним, что при перемножении матриц умножается строка на столбец). Отсюда и вытекает правило, согласно которому оператор $\hat{Q}^+$ нужно писать справа от функции, на которую он действует.

Произведение операторов, вообще говоря, некоммутативно:

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}.$$

В этом можно убедиться на примере операторов $\hat{A} = \partial/\partial x$ и $\hat{B} = x$. Действительно,

$$\begin{aligned} (\hat{A}\hat{B})\varphi &= \frac{\partial}{\partial x}(x\varphi) = x\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \varphi, \\ (\hat{B}\hat{A})\varphi &= x\frac{\partial\varphi}{\partial x}. \end{aligned} \tag{10.19}$$

Операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$, для которых выполняется условие

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}, \tag{10.20}$$

называются *коммутирующими* между собой. Если условие (10.20) не выполняется, операторы называются *некоммутирующими*.

Операторы, для которых

$$\hat{A}\hat{B} = -\hat{B}\hat{A}, \tag{10.21}$$

называются *антикоммутирующими*.

Образованный из операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ оператор $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ называется *коммутатором* данных операторов

и обозначается символом $[\hat{A}, \hat{B}]$. Таким образом,

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \qquad (10.22)$$

В соответствии с (10.19)

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, x\right] = \frac{\partial}{\partial x} x - x \frac{\partial}{\partial x} = 1.$$

Это означает, что, подействовав на некоторую функцию φ оператором $[\partial/\partial x, x]$, мы снова получим ту же функцию φ. Оператор, который оставляет функцию неизменной, называется *единичным*. Следовательно, коммутатор операторов $\partial/\partial x$ и x равен единичному оператору.

Для коммутирующих операторов коммутатор равен нулю.

В квантовой механике с помощью операторов изображаются физические величины. Выясним, как согласуются правила сложения и умножения операторов с понятиями суммы и произведения физических величин.

Пусть две физические величины Q и R могут одновременно иметь определенные значения. Пси-функция состояния, в котором величина Q имеет значение q_n, а величина R — значение r_n, должна удовлетворять одновременно двум уравнениям:

$$\hat{Q}\psi_n = q_n\psi_n, \qquad (10.23)$$

$$\hat{R}\psi_n = r_n\psi_n, \qquad (10.24)$$

т. е. быть собственной функцией обоих операторов. Таким образом, операторы двух одновременно измеримых величин имеют общие собственные функции. Сложив уравнения (10.23) и (10.24), получим

$$(\hat{Q} + \hat{R})\psi_n = (q_n + r_n)\psi_n. \qquad (10.25)$$

Следовательно, собственные значения оператора $\hat{Q} + \hat{R}$ равны суммам собственных значений операторов $\hat{Q}$ и $\hat{R}$. Соответственно под суммой величин Q и R следует понимать такую величину $Q + R$, собственные значения которой равны суммам собственных значений складываемых величин.

Под произведением одновременно измеримых величин Q и R понимают такую величину QR, собственные значения которой равны произведениям собствен-

ных значений перемножаемых величин. В соответствии с этим, обозначив оператор произведения величин Q и R буквой $\hat{\Pi}$, можно написать:

$$\hat{\Pi}\psi_n = q_n r_n \psi_n. \qquad (10.26)$$

Подействуем на уравнение (10.24) оператором $\hat{Q}$, приняв при этом во внимание уравнение (10.23):

$$\hat{Q}\hat{R}\psi_n = r_n \hat{Q}\psi_n = r_n q_n \psi_n = q_n r_n \psi_n. \qquad (10.27)$$

Сравнение полученного равенства с (10.26) дает для оператора произведения двух величин выражение $\hat{\Pi} = \hat{Q}\hat{R}$, согласующееся с правилом (10.3).

Из сказанного выше вытекает, что квадрату величины Q отвечает оператор $\hat{Q}^2$, где $\hat{Q}$ — оператор величины Q. Аналогично величине Q^s отвечает оператор $\hat{Q}^s$.

Подействовав на уравнение (10.23) оператором $\hat{R}$, получим с учетом (10.24), что

$$\hat{R}\hat{Q}\psi_n = q_n \hat{R}\psi_n = q_n r_n \psi_n.$$

Сравнение с (10.27) позволяет заключить, что $\hat{Q}\hat{R} = \hat{R}\hat{Q}$, т. е. операторы $\hat{Q}$ и $\hat{R}$ коммутируют друг с другом.

Полученные результаты можно подытожить следующим образом. Если две величины могут одновременно иметь определенные значения, то:

1) их операторы имеют общие собственные функции,

2) их операторы коммутируют друг с другом.

Утверждения 1) и 2) взаимно вытекают друг из друга. Выше мы показали, как из утверждения 1) получается утверждение 2). Теперь докажем, что из утверждения 2) вытекает утверждение 1).

Пусть операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют друг с другом. Их собственные функции удовлетворяют уравнениям

$$\hat{A}\psi_n^{(a)} = a_n \psi_n^{(a)}, \qquad (10.28)$$

$$\hat{B}\psi_n^{(b)} = b_n \psi_n^{(b)}. \qquad (10.29)$$

Подействуем оператором $\hat{B}$ на уравнение (10.28) и воспользуемся тем, что $\hat{A}$ и $\hat{B}$ можно менять местами:

$$\hat{B}\hat{A}\psi_n^{(a)} = a_n \hat{B}\psi_n^{(a)} \Rightarrow \hat{A}\left[\hat{B}\psi_n^{(a)}\right] = a_n \left[\hat{B}\psi_n^{(a)}\right].$$

Полученный результат означает, что функция $[\hat{B}\psi_n^{(a)}]$ с точностью до постоянного множителя c совпадает с собственной функцией оператора $\hat{A}$, принадлежащей собственному значению a_n, т. е. что

$$\hat{B}\psi_n^{(a)} = c\psi_n^{(a)}.$$

Из полученного уравнения в свою очередь следует, что $\psi_n^{(a)}$ является собственной функцией оператора $\hat{B}$, причем $c = b_n$. Таким образом, любая собственная функция $\psi_n^{(a)}$ оператора $\hat{A}$ является также собственной функцией оператора $\hat{B}$. Подействовав оператором $\hat{A}$ на уравнение (10.29) и проведя те же рассуждения, мы придем к заключению, что любая собственная функция $\psi_n^{(b)}$ оператора $\hat{B}$ является также собственной функцией оператора $\hat{A}$. Следовательно, мы доказали, что коммутирующие операторы имеют общую систему собственных функций.

В заключение сделаем несколько замечаний, касающихся матриц, изображающих физические величины. Выше мы установили, что произведению одновременно измеримых величин Q и R соответствует оператор $\hat{Q}\hat{R}$. Соответственно матрица произведения этих величин есть матрица оператора $\hat{Q}\hat{R}$, т. е. матрица, определяемая соотношением (10.6):

$$(QR)_{mn} = \sum_k Q_{mk}R_{kn}. \qquad (10.30)$$

Полученный результат означает, что матрица произведения двух величин равна произведению матриц перемножаемых величин. Соответственно матрица квадрата величины Q определяется формулой

$$(Q^2)_{mn} = \sum_k Q_{mk}Q_{kn}. \qquad (10.31)$$

§ 11. Соотношение неопределенности

Если операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ не коммутируют друг с другом, то соответствующие этим операторам величины не могут иметь одновременно определенные значения. Попытаемся установить в каком соотношении находятся неопределенности значений этих величин.

Для характеристики разброса результатов измерения величины возьмем среднеквадратичное отклонение результатов отдельных измерений от среднего значения данной величины. Отклонение отдельного измерения от среднего значения равно

$$\Delta a = a - \langle a \rangle.$$

Сопоставим ему оператор

$$\widehat{\Delta A} = \hat{A} - (a) \qquad (11.1)$$

(оператор, отвечающий $\langle a \rangle$, есть просто число).

Среднеквадратичное отклонение по определению есть $\sqrt{\langle (\Delta a)^2 \rangle}$. Следовательно, задача нахождения среднеквадратичного отклонения сводится к определению величины $\langle (\Delta a)^2 \rangle$. Если величине Δa сопоставляется оператор $\widehat{\Delta A}$, то величине $(\Delta a)^2$ должен быть сопоставлен оператор $(\widehat{\Delta A})^2$ (см. § 10). По общему правилу вычисления средних значений

$$\langle (\Delta a)^2 \rangle = \int \psi^* (\widehat{\Delta A})^2 \psi \, dV. \qquad (11.2)$$

Аналогично

$$\langle (\Delta b)^2 \rangle = \int \psi^* (\widehat{\Delta B})^2 \psi \, dV. \qquad (11.3)$$

Рассмотрим вспомогательный интеграл

$$\mathcal{I}(\eta) = \int |(\eta \widehat{\Delta A} - i \widehat{\Delta B}) \psi|^2 dV \geqslant 0, \qquad (11.4)$$

зависящий от произвольного вещественного параметра η. Очевидно, что этот интеграл не может иметь отрицательных значений. Запишем его следующим образом:

$$\mathcal{I}(\eta) = \int [(\eta \widehat{\Delta A} - i \widehat{\Delta B}) \psi] [(\eta \widehat{\Delta A}^* + i \widehat{\Delta B}^*) \psi^*] \, dV =$$
$$= \int (\eta \widehat{\Delta A} \psi - i \widehat{\Delta B} \psi)(\eta \widehat{\Delta A}^* \psi^* + i \widehat{\Delta B}^* \psi^*) \, dV.$$

Раскроем скобки в подынтегральном выражении и представим интеграл в виде

$$\mathcal{I}(\eta) = \eta^2 \int (\widehat{\Delta A} \psi) \widehat{\Delta A}^* \psi^* \, dV + i\eta \int (\widehat{\Delta A} \psi) \widehat{\Delta B}^* \psi^* \, dV -$$
$$- i\eta \int (\widehat{\Delta B} \psi) \widehat{\Delta A}^* \psi^* \, dV + \int (\widehat{\Delta B} \psi) \widehat{\Delta B}^* \psi^* \, dV.$$

Воспользовавшись самосопряженностью операторов, осуществим в каждом из интегралов преобразование (8.13), рассматривая выражения вида $(\widehat{\Delta A}\psi)$ как одну из функций, фигурирующих в (8.13). Кроме того, объединим второй и третий интегралы. В результате мы придем к формуле

$$\mathcal{I}(\eta)=\eta^2\int\psi^*(\widehat{\Delta A})^2\psi\,dV - i\eta\int\psi^*(\widehat{\Delta A}\,\widehat{\Delta B}-\widehat{\Delta B}\,\widehat{\Delta A})\psi\,dV + \int\psi^*(\widehat{\Delta B})^2\psi\,dV\geqslant 0. \tag{11.5}$$

Первый и третий интегралы равны соответственно $\langle(\Delta a)^2\rangle$ и $\langle(\Delta b)^2\rangle$ (см. (11.2) и (11.3)). Под знаком второго интеграла стоит коммутатор операторов $\widehat{\Delta A}$ и $\widehat{\Delta B}$. Чтобы избавиться в (11.5) от мнимой единицы, обозначим этот коммутатор символом $i\hat{K}$, т. е. введем обозначение

$$[\widehat{\Delta A},\ \widehat{\Delta B}]=\widehat{\Delta A}\,\widehat{\Delta B}-\widehat{\Delta B}\,\widehat{\Delta A}=i\hat{K}. \tag{11.6}$$

Подставим в (11.6) выражение (11.1) для $\widehat{\Delta A}$ и аналогичное выражение для $\widehat{\Delta B}$: $(\hat{A}-\langle a\rangle)(\hat{B}-\langle b\rangle)-(\hat{B}-\langle b\rangle)(\hat{A}-\langle a\rangle)=i\hat{K}$. После несложных преобразований левая часть превращается в коммутатор операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$. Следовательно,

$$[\widehat{\Delta A},\ \widehat{\Delta B}]=[\hat{A},\ \hat{B}]=i\hat{K}, \tag{11.7}$$

так что можно считать $i\hat{K}$ коммутатором операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$. Воспользовавшись обозначением (11.6), второй член формулы (11.5) можно представить в виде

$$-i\eta\int\psi^*(i\hat{K})\psi\,dV=\eta\int\psi^*\hat{K}\psi\,dV=\eta\langle k\rangle,$$

где $\langle k\rangle$ — среднее значение величины, изображаемой оператором $\hat{K}$.

Приняв во внимание все вышесказанное, формулу (11.5) можно написать следующим образом:

$$\mathcal{I}(\eta)=\eta^2\langle(\Delta a)^2\rangle+\eta\langle k\rangle+\langle(\Delta b)^2\rangle\geqslant 0. \tag{11.8}$$

Исследуем, при каком соотношении между коэффициентами трехчлен вида $\alpha x^2+\beta x+\gamma$ $(\alpha>0)$ не может ни при каких x принимать отрицательные значения. Для этого осуществим преобразование

$$\alpha x^2+\beta x+\gamma=\alpha(x+\beta/2\alpha)^2+\gamma-\beta^2/4\alpha.$$

Минимальное значение этого выражения равно $\gamma-\beta^2/4\alpha$ (оно достигается при таком значении x, при котором выражение в скобках обращается в нуль). Следовательно, для неотрицательности трехчлена должно иметь место соотношение

$$\gamma-\beta^2/4\alpha\geqslant 0, \quad \text{или} \quad \alpha\gamma\geqslant\beta^2/4.$$

Применив полученный результат к трехчлену (11.8), придем к условию

$$\langle(\Delta a)^2\rangle\langle(\Delta b)^2\rangle\geqslant\langle k\rangle^2/4,$$

откуда

$$\sqrt{\langle(\Delta a)^2\rangle}\sqrt{\langle(\Delta b)^2\rangle}\geqslant\langle k\rangle/2. \tag{11.9}$$

Соотношение (11.9) называется *соотношением неопределенности*. Из него вытекает уже известный нам результат: если операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют между собой, т. е. если $\hat{K}=0$, то величины A и B могут одновременно иметь определенные значения.

§ 12. Непрерывный спектр

Если оператор $\hat{Q}$ обладает непрерывным спектром собственных значений q, то собственные функции нельзя пронумеровать. Для того чтобы отличить эти функции друг от друга, будем писать при символе функции в качестве индекса собственное значение q, которому отвечает данная функция, например: $\psi_{q'}$, $\psi_{q''}$ и т. д.

В отличие от формулы (7.4), разложение произвольной функции ψ по собственным функциям оператора с непрерывным спектром имеет вид интеграла

$$\psi(x)=\int c(q)\,\psi_q(x)\,dq. \tag{12.1}$$

Интегрирование производится по всей области значений, которые может иметь величина Q. Коэффициент $c(q)$ есть некоторая функция q, которая определяет пси-функцию в q-представлении.

Заменив в выкладках, которые следуют за формулой (8.13), ψ_m через $\psi_{q'}$, ψ_n через $\psi_{q''}$ и соответственно q_m через q', а q_n через q'', получим формулу

$$\langle\psi_{q'}|\psi_{q''}\rangle = \int \psi^*_{q'}\psi_{q''}\,dV = 0 \qquad (q' \neq q''), \qquad (12.2)$$

из которой следует, что собственные функции сплошного спектра, как и функции дискретного спектра, ортогональны.

Сложнее обстоит дело с нормировкой собственных функций оператора с непрерывным спектром. Оказывается, что для таких функций интеграл $\int \psi^*_q\psi_q\,dV$ всегда расходится (т. е. обращается в бесконечность).

В § 17 мы покажем это на примере собственных функций оператора импульса.

Нормировку функций, принадлежащих непрерывному спектру, осуществляют с помощью дельта-функции Дирака (см. Приложение VIII).

При нормировке функций ψ_n дискретного спектра на единицу квадраты модулей коэффициентов c_n в разложении (7.4) определяют вероятности значений q_n величины Q. Попытаемся отнормировать функции ψ_q таким образом, чтобы образованное из функций $c(q)$ выражение $|c(q)|^2dq$ определяло вероятность того, что в состоянии, описываемом функцией (12.1), величина Q имеет значение, заключенное в пределах от q до $q+dq$. Тогда среднее значение величины Q будет вычисляться по формуле

$$\langle q\rangle = \int |c(q)|^2 q\,dq, \qquad (12.3)$$

которая является аналогом формулы (7.12).

Сумма вероятностей всех возможных значений данной величины должна быть равна единице. Отсюда вытекает условие, накладываемое на функцию $c(q)$:

$$\int |c(q)|^2\,dq = 1. \qquad (12.4)$$

Эта формула является аналогом формулы (7.5). Вместе с тем она является аналогом формулы (4.2).

Для того чтобы выполнялось требование (12.4), функции ψ_q должны удовлетворять определенным

условиям. Для нахождения этих условий подставим функцию (12.1) в условие (4.2) нормировки функции ψ:

$$\int \left\{ \int c^*(q') \psi^*_{q'} dq' \right\} \left\{ \int c(q'') \psi_{q''} dq'' \right\} dV = 1.$$

Перепишем это выражение следующим образом:

$$\int c^*(q')\, dq' \int c(q'') \left\{ \int \psi^*_{q'} \psi_{q''} dV \right\} dq'' = 1. \qquad (12.5)$$

Покажем, что соотношение, к которому мы пришли, переходит в условие (12.4) в том случае, если стоящий в фигурных скобках интеграл по dV заменить функцией $\delta(q' - q'')$, т. е. положить, что

$$\langle \psi_{q'} | \psi_{q''} \rangle = \int \psi^*_{q'} \psi_{q''}\, dV = \delta(q' - q''). \qquad (12.6)$$

Такая замена приводит (12.5) к виду

$$\int c^*(q')\, dq' \int c(q'')\, \delta(q' - q'')\, dq'' = 1.$$

Согласно свойству (VIII.2) интеграл по dq'' равен $c(q')$, так что мы приходим к соотношению

$$\int c^*(q')\, c(q')\, dq' = 1,$$

которое совпадает с (12.4).

Таким образом, для того чтобы выражение $|c(q)|^2 dq$ представляло собой вероятность в указанном выше смысле, функции ψ_q должны удовлетворять условию (12.6), т. е. быть нормированными на дельта-функцию.

Заметим, что формула (12.6) включает в себя и свойство (12.2). Поэтому систему функций, удовлетворяющую условию (12.6), можно назвать ортонормированной. Формула (12.6) является обобщением формулы (7.10) на случай непрерывного спектра.

Теперь можно установить способ нахождения функции $c(q)$. С этой целью умножим уравнение (12.1) скалярно слева на $\psi_{q'}$:

$$\langle \psi_{q'} | \psi \rangle = \int c(q) \langle \psi_{q'} | \psi_q \rangle\, dq.$$

Воспользовавшись условием (12.6), получим

$$\langle\psi_{q'}\,|\,\psi\rangle = \int c(q)\,\delta(q'-q)\,dq = c(q').$$

Наконец, опустив штрих при q, придем к формуле

$$c(q) = \langle\psi_q\,|\,\psi\rangle = \int \psi_q^*\psi\,dV. \tag{12.7}$$

Эта формула является обобщением формулы (7.11) на случай непрерывного спектра.

Найдем матричную форму оператора $\hat{Q}$ в случае, когда вспомогательный оператор $\hat{R}$ обладает непрерывным спектром (характер спектра оператора $\hat{Q}$ безразличен). В этом случае разложение функций φ и f, фигурирующих в операторном уравнении

$$f = \hat{Q}\varphi, \tag{12.8}$$

имеет следующий вид:

$$\varphi = \int a(r')\,\psi_{r'}\,dr', \quad f = \int b(r')\,\psi_{r'}\,dr'$$

(см. (12.1); переменную интегрирования мы обозначили r' вместо r). Подстановка этих выражений в уравнение (12.8) дает

$$\int b(r')\,\psi_{r'}\,dr' = \int a(r')\,\hat{Q}\psi_{r'}\,dr'.$$

Умножим обе части равенства скалярно на ψ_r:

$$\int b(r')\,\langle\psi_r\,|\,\psi_{r'}\rangle\,dr' = \int a(r')\,\langle\psi_r\,|\,\hat{Q}\psi_{r'}\rangle\,dr'. \tag{12.9}$$

Приняв во внимание условие нормировки (12.6), преобразуем левую часть равенства следующим образом:

$$\int b(r')\,\langle\psi_r\,|\,\psi_{r'}\rangle\,dr' = \int b(r')\,\delta(r-r')\,dr' = b(r).$$

Таким образом, формуле (12.9) можно придать вид

$$b(r) = \int Q_{rr'}a(r')\,dr', \tag{12.10}$$

где

$$Q_{rr'} = (\psi_r\,|\,\hat{Q}\psi_{r'}) = \int \psi_r^*\hat{Q}\psi_{r'}\,dV. \tag{12.11}$$

Формулы (12.10) и (12.11) являются обобщением формул (9.8) и (9.9) на случай непрерывного спектра.

Они определяют преобразование функции $a(r)$ в функцию $b(r)$ под действием оператора $\hat{Q}$.

Выражение (12.11) определяет оператор $\hat{Q}$ в r-представлении. Индексы r и r' изменяются непрерывно. Несмотря на это, формально можно рассматривать каждое из выражений $Q_{rr'}$ как матричный элемент оператора $\hat{Q}$, а совокупность всех значений этих элементов как матрицу, число строк и столбцов которой несчетно. При таком подходе правую часть выражения (12.10) можно трактовать как произведение матриц, индексы элементов которых изменяются непрерывно, вследствие чего суммирование заменяется интегрированием.

§ 13. Дираковские обозначения

Мы уже отмечали сходство между выражениями

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m \quad \text{и} \quad \mathbf{v} = \sum_m v_m \mathbf{e}_m.$$

Первое из них представляет собой разложение пси-функции по собственным функциям некоторого оператора, второе — выражение вектора в многомерном пространстве через орты координатного базиса и компоненты вектора по осям. Это сходство позволяет определить пси-функцию как вектор в так называемом гильбертовом бесконечномерном пространстве. Систему ортонормированных собственных функций ψ_m можно в этом случае рассматривать как базис, выбранный в таком пространстве, а величины c_m — как компоненты вектора ψ по осям этого базиса. В зависимости от вида базиса (т. е. от выбора системы собственных функций, от выбора представления) получается та либо иная совокупность компонент c_m.

Используя указанную аналогию и следуя Дираку, сопоставим каждому состоянию системы *вектор состояния*, который обозначим символом $|\rangle$ и назовем термином «кет». Так, например, состоянию, описываемому функцией $\psi_\alpha(x)$, сопоставляется вектор состояния $|\alpha\rangle$. Индекс α, называемый *индексом состояния*, обозначает набор значений физических величин или соответствующих квантовых чисел, которые определяют состояние.

Каждому вектору «кет» (например, вектору $|\alpha\rangle$) приводится в соответствие сопряженный с ним вектор «бра», обозначаемый символом $\langle|$ (в нашем примере это $\langle\alpha|$)[1]). Для обозначения сопряжения этих векторов Дирак применил тот же значок «+», который используется для обозначения эрмитово сопряженных операторов. Таким образом, векторы бра и кет связаны соотношением

$$\langle\alpha| = |\alpha\rangle^+. \tag{13.1}$$

Очевидно, что состояние ψ_α можно характеризовать либо вектором $|\alpha\rangle$, либо вектором $\langle\alpha|$.

Скалярным произведением двух векторов состояния Дирак назвал произведение бра-вектора одного состояния на кет-вектор другого состояния. Это произведение записывается в виде

$$\langle\alpha|\beta\rangle. \tag{13.2}$$

Оно представляет собой некоторое комплексное число.

Скалярное произведение (13.2) соответствует скалярному произведению двух пси-функций. Поэтому оно обладает всеми свойствами, присущими выражению (7.7). В частности,

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle^* \tag{13.3}$$

(см. (7.8)).

Для состояний, пси-функции которых ортогональны, векторы состояния также ортогональны:

$$\langle\alpha|\beta\rangle = 0. \tag{13.4}$$

Если $\langle\alpha|\alpha\rangle = 1$, вектор состояния нормирован на единицу.

На векторы состояния можно воздействовать линейными операторами, в результате чего получаются новые векторы состояния. Если на вектор кет действуют оператором $\hat{Q}$, то на сопряженный с кет вектор бра нужно действовать сопряженным оператором $\hat{Q}^+$. Действие $\hat{Q}$ на кет-вектор дает новый кет-вектор. Действие $\hat{Q}^+$ на бра-вектор дает новый бра-вектор. Записывая эти операции, ставят оператор $\hat{Q}$

---

[1]) Термины «бра» и «кет» происходят от английского слова bracket — скобка. Если написать скобки в виде $\langle\ \rangle$, то вектор $\langle\ |$ будет соответствовать первой части слова bracket, т. е. «бра», а вектор $|\ \rangle$ — второй части, т. е. «кет».

слева от кет, а оператор $\hat{Q}^+$ — справа от бра:

$$|\beta\rangle = \hat{Q}\,|\alpha\rangle, \quad \langle\beta\,| = \langle\alpha\,|\hat{Q}^+.$$

Если оператор эрмитов, то $\hat{Q} = \hat{Q}^+$ и написанные выше соотношения выглядят следующим образом:

$$|\beta\rangle = \hat{Q}\,|\alpha\rangle, \quad \langle\beta\,| = \langle\alpha\,|\hat{Q}. \tag{13.5}$$

Прежде чем излагать дальше алгебру векторов состояний, напомним некоторые понятия из алгебры обычных векторов. Вектор **v** в n-мерном пространстве определяется его проекциями $v_1, v_2, \ldots, v_n$ на оси координат, т. е. на орты $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \ldots, \mathbf{e}_n$, образующие базис координатной системы (эти проекции называют также компонентами вектора). Проекция v_m вектора **v** на m-ю ось равна скалярному произведению векторов **v** и $\mathbf{e}_m$:

$$v_m = \mathbf{e}_m\mathbf{v}. \tag{13.6}$$

Таким образом, вектор **v** определяется набором n чисел:

$$\mathbf{e}_1\mathbf{v}, \ \mathbf{e}_2\mathbf{v}, \ \ldots, \ \mathbf{e}_n\mathbf{v}. \tag{13.7}$$

Вернемся снова к векторам состояний. Возьмем в качестве базиса в гильбертовом пространстве совокупность векторов состояний $|q_m\rangle$, сопоставляемых полной системе ортонормированных собственных функций оператора $\hat{Q}$. По аналогии с (13.6) проекцию вектора состояния $|\alpha\rangle$ на m-й орт базиса можно найти, перемножив скалярно векторы состояний $|q_m\rangle$ и $|\alpha\rangle$. В результате этого умножения получим комплексное число $\langle q_m|\alpha\rangle$. Набор таких чисел

$$\langle q_1\,|\alpha\rangle, \ \langle q_2\,|\alpha\rangle, \ \ldots, \ \langle q_m\,|\alpha\rangle, \ \ldots \tag{13.8}$$

полностью определяет вектор $|\alpha\rangle$, а значит, и функцию ψ_α. Следовательно, набор чисел (13.8) представляет собой функцию ψ_α в q-представлении. Сопоставление с формулой $\psi_\alpha(x) = \sum c(q_m)\,\psi_{q_m}(x)$ позволяет заключить[1]), что

$$c(q_m) = \langle q_m\,|\alpha\rangle. \tag{13.9}$$

[1]) Коэффициенты разложения мы обозначили символом $c(q_m)$ вместо $c_m^{(q)}$, чтобы формула (13.10) получалась из (13.9) просто отбрасыванием индекса m.

Если величина q обладает непрерывным спектром, набор дискретных чисел (13.9) переходит в непрерывную функцию

$$c(q) = \langle q \mid \alpha \rangle, \tag{13.10}$$

которая является пси-функцией состояния α в q-представлении. Обозначение этой функции в виде $\langle q|\alpha\rangle$ очень удобно, так как содержит как индекс состояния α, так и индекс представления q. Последний индекс указывает, от каких переменных зависит пси-функция.

Если в качестве базиса взять векторы $|x\rangle$, соответствующие собственным функциям координаты x, то функция (13.10) будет пси-функцией в координатном представлении, т. е. функцией $\psi_\alpha(x)$. Следовательно, в дираковских обозначениях пси-функция состояния α записывается в виде

$$\psi_\alpha(x) = \langle x \mid \alpha \rangle. \tag{13.11}$$

Если спектр энергии дискретный, то, согласно (13.9), $\psi_\alpha(x)$ в энергетическом представлении будет определяться набором коэффициентов

$$c(E_m) = \langle E_m \mid \alpha \rangle. \tag{13.12}$$

Запишем в дираковских обозначениях собственные функции ψ_{E_m} в координатном представлении. В соответствии с (13.11)

$$\psi_{E_m}(x) = \langle x \mid E_m \rangle. \tag{13.13}$$

В данном случае состояние характерно тем, что энергия имеет значение E_m. Следовательно, это значение нужно взять в качестве индекса состояния α.

Из (13.3) следует, что $\psi^*_{E_n}(x) = \langle E_n | x \rangle$. Поэтому свойство ортонормированности функций ψ_{E_k} запишется так:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \langle E_n \mid x \rangle \langle x \mid E_m \rangle \, dx = \delta_{nm} \tag{13.14}$$

(для простоты мы рассматриваем одномерный случай, вследствие чего вместо dV пишем dx).

Пси-функция состояния α в p_x-представлении имеет вид

$$c(p_x) = \langle p_x | \alpha \rangle.$$

Сравнение полученных формул с (7.11) и (12.7) приводит к выводу, что скалярное произведение двух векторов состояний совпадает со скалярным произведением соответствующих пси-функций, например

$$\langle E_m | \alpha \rangle = \langle \psi_{E_m} | \psi_\alpha \rangle, \quad \langle p_x | \alpha \rangle = \langle \psi_{p_x} | \psi_\alpha \rangle. \qquad (13.15)$$

Напишем матричный элемент оператора $\hat{Q}$ в r-представлении. Если функции $\psi_n^{(r)}$ сопоставить кет-вектор $|r_n\rangle$, то функции $\hat{Q}\psi_n^{(r)}$ должен быть сопоставлен вектор состояния $\hat{Q}\,|r_n\rangle$. Наконец, скалярному произведению функций $\psi_m^{(r)}$ и $\hat{Q}\psi_n^{(r)}$ будет соответствовать скалярное произведение векторов состояний $|r_m\rangle$ и $\hat{Q}|r_n\rangle$. Поэтому величина (9.9) в дираковских обозначениях запишется следующим образом:

$$Q_{mn} = \langle r_m | \hat{Q} | r_n \rangle. \qquad (13.16)$$

В случае эрмитова оператора это выражение можно трактовать либо как произведение бра $\langle r_m|$ на кет $\hat{Q}|r_n\rangle$, либо как произведение бра $\langle r_m|\hat{Q}$ на кет $|r_n\rangle$ (см. (13.5)).

Когда нет необходимости указывать, в каком представлении ведется рассмотрение, выражение (13.16) допускает еще более простую запись:

$$Q_{mn} = \langle m | \hat{Q} \, | n \rangle. \qquad (13.17)$$

Наконец, найдем дираковскую форму записи соотношения (9.8). Нпомним, что это соотношение выражает в матричной форме операторное уравнение $f = \hat{Q}\varphi$ (см. (9.1)). Сопоставим функции φ вектор $|\alpha\rangle$, а функции f — вектор $|\beta\rangle$. Тогда определяемые формулами (9.5) коэффициенты можно представить в виде

$$a_n = \langle r_n | \alpha \rangle, \quad b_m = \langle r_m | \beta \rangle.$$

Подставив эти выражения, а также выражение (13.16) в формулу (9.8), получим

$$\langle r_m | \beta \rangle = \sum_n \langle r_m | \hat{Q} | r_n \rangle \langle r_n | \alpha \rangle. \qquad (13.18)$$

Это и есть формула (9.8) в дираковской записи. Ее можно написать в еще более простом виде:

$$\langle m \mid \beta\rangle = \sum_n \langle m \mid \hat{Q} \mid n\rangle \langle n \mid \alpha\rangle. \qquad (13.19)$$

Формулы (13.18) и (13.19) определяют в r-представлении преобразование вектора $|\alpha\rangle$ в вектор $|\beta\rangle$ под действием оператора $\hat{Q}$.

§ 14. Преобразование функций и операторов от одного представления к другому

Найдем общие правила преобразования пси-функций и операторов от одного представления к другому. Эти преобразования осуществляются с помощью так называемой *унитарной матрицы* S или *унитарного оператора* $\hat{S}$, в связи с чем они называются *унитарными преобразованиями.*

Возьмем пси-функцию некоторого состояния $\psi_\alpha(x)$ (x обозначает совокупность координат x, y, z; α — индекс состояния). Рассмотрим два различных представления этой функции, которые назовем a-представлением и b-представлением. Вначале для простоты будем считать, что операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$, отвечающие этим представлениям, обладают дискретными спектрами собственных значений a_n и b_n.

В a-представлении функция $\psi_\alpha(x)$ определяется набором коэффициентов

$$c_m^{(a)} = \langle \psi_m^{(a)}(x) \mid \psi_\alpha(x)\rangle = \int [\psi_m^{(a)}(x)]^* \psi_\alpha(x)\, dV \qquad (14.1)$$

(см. (7.11)), где $\psi_m^{(a)}$ — собственные функции оператора $\hat{A}$. Числа $c_m^{(a)}$ являются коэффициентами разложения $\psi_\alpha(x)$ по функциям $\psi_m^{(a)}(x)$:

$$\psi_\alpha(x) = \sum_m c_m^{(a)} \psi_m^{(a)}(x). \qquad (14.2)$$

Аналогично в b-представлении $\psi_\alpha(x)$ определяется набором коэффициентов

$$c_n^{(b)} = \langle \psi_n^{(b)}(x) \mid \psi_\alpha(x)\rangle, \qquad (14.3)$$

где $\psi_n^{(b)}(x)$ — собственные функции оператора $\hat{B}$. Числа $c_n^{(b)}$ суть коэффициенты разложения

$$\psi_\alpha(x) = \sum_n c_n^{(b)} \psi_n^{(b)}(x). \qquad (14.4)$$

Заметим, что функции $\psi_\alpha(x)$, $\psi_m^{(a)}$ и $\psi_n^{(b)}$ в формулах (14.1)—(14.4) представляют собой пси-функции в координатном представлении. Если бы это было не так, их нельзя было бы интегрировать по V $(dV = dx\,dy\,dz)$.

Нам предстоит установить правило, с помощью которого набор коэффициентов $c_m^{(a)}$ преобразуется в набор коэффициентов $c_n^{(b)}$. Аналогичную задачу представляет собой преобразование компонент v_m вектора $\mathbf{v}$ по осям базиса, образованного ортами $\mathbf{e}_m$, в компоненты v'_n того же вектора по осям базиса, образованного ортами $\mathbf{e}'_n$. Как известно, это преобразование имеет вид

$$v'_n = \sum_m \alpha_{nm} v_m, \quad \text{где} \quad \alpha_{nm} = \mathbf{e}'_n \mathbf{e}_m \tag{14.5}$$

(см. т. 1, формулы (VI. 36) и (VI. 37)). Вектор $\mathbf{v}$ в базисных представлениях $\mathbf{e}_m$ и $\mathbf{e}'_n$ определяется выражениями

$$\mathbf{v} = \sum_m v_m \mathbf{e}_m \quad \text{и} \quad \mathbf{v} = \sum_n v'_n \mathbf{e}'_n. \tag{14.6}$$

Сопоставление выражений (14.2) и (14.4) с (14.6) приводит к заключению, что системы собственных функций $\psi_m^{(a)}$ и $\psi_n^{(b)}$ можно рассматривать как различные базисы, используемые для представления функции $\psi_\alpha(x)$, а совокупности коэффициентов $c_m^{(a)}$ и $c_n^{(b)}$— как компоненты этой функции по осям соответствующего базиса.

Чтобы установить правило перехода от коэффициентов $c_m^{(a)}$ к коэффициентам $c_n^{(b)}$, разложим каждую из функций $\psi_m^{(a)}$ в ряд по функциям $\psi_n^{(b)}$:

$$\psi_m^{(a)} = \sum_n S_{nm} \psi_n^{(b)}. \tag{14.7}$$

В соответствии с общим правилом, выражаемым формулой (7.11), коэффициенты разложения, обозначенные символом S_{nm}, определяются следующим образом:

$$S_{nm} = \langle \psi_n^{(b)} \mid \psi_m^{(a)} \rangle \tag{14.8}$$

(теперь видна целесообразность той последовательности индексов при S, которая принята в формуле (14.7)).

Подставим выражение (14.7) для $\psi_m^{(a)}(x)$ в формулу (14.2):

$$\psi_\alpha(x) = \sum_m c_m^{(a)} \sum_n S_{nm}\psi_n^{(b)}(x) = \sum_n \psi_n^{(b)}(x) \sum_m S_{nm}c_m^{(a)}.$$

Сопоставление полученного выражения с формулой (14.4) позволяет заключить, что

$$c_n^{(b)} = \sum_m S_{nm}c_m^{(a)}. \qquad (14.9)$$

В дираковских обозначениях эта формула запишется следующим образом:

$$\langle b_n | \alpha \rangle = \sum_m \langle b_n | a_m \rangle \langle a_m | \alpha \rangle \qquad (14.10)$$

(см. (13.15)).

Формула (14.9) дает искомое правило перехода от a-представления к b-представлению. Коэффициенты перехода, определяемые выражением (14.8), образуют матрицу S с бесконечно большим числом строк и столбцов:

$$S = \begin{pmatrix} \langle \psi_1^{(b)} | \psi_1^{(a)} \rangle & \langle \psi_1^{(b)} | \psi_2^{(a)} \rangle & \cdots \\ \langle \psi_2^{(b)} | \psi_1^{(a)} \rangle & \langle \psi_2^{(b)} | \psi_2^{(a)} \rangle & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}. \qquad (14.11)$$

Заметим, что формула (14.9) сходна с формулой (14.5), причем матричные элементы S_{nm} выполняют при преобразовании роль коэффициентов α_{nm}. В связи с этим говорят, что преобразование, осуществляемое матрицей S, соответствует «повороту» в гильбертовом пространстве.

Символически преобразование (14.9) можно написать в виде

$$c^{(b)} = Sc^{(a)}, \qquad (14.12)$$

где $c^{(b)}$ — матрица-столбец с элементами $c_n^{(b)}$; $c^{(a)}$ — аналогичная матрица с элементами $c_m^{(a)}$.

Очевидно, что обратное преобразование (т. е. преобразование от b-представления к a-представлению) определяется формулой

$$c^{(a)} = S'c^{(b)}, \qquad (14.13)$$

где S' — матрица с элементами

$$S'_{nm} = \langle \psi_n^{(a)} | \psi_m^{(b)} \rangle \tag{14.14}$$

(ср. с (14.8)). Подставив один раз (14.12) в (14.13), а другой раз (14.13) в (14.12), получим два соотношения:

$$c^{(a)} = S'Sc^{(a)}, \quad c^{(b)} = SS'c^{(b)},$$

из которых следует, что произведение матриц S и S', независимо от порядка сомножителей, должно равняться единичной матрице E (элементы такой матрицы равны δ_{mn}; см. т. 1, формулу (VII. 24)):

$$S'S = E, \quad SS' = E.$$

Матрицы S и S', удовлетворяющие этим соотношениям, называются обратными друг другу (см. т. 1, формулу (VII. 38)). Матрицу, обратную матрице S, принято обозначать символом S^{-1}. Таким образом, матрица S' представляет собой матрицу S^{-1}. Согласно (14.14)

$$S_{nm}^{-1} = \langle \psi_n^{(a)} | \psi_m^{(b)} \rangle = \langle \psi_m^{(b)} | \psi_n^{(a)} \rangle^*.$$

Сравнение с (14.8) дает, что

$$S_{nm}^{-1} = S_{mn}^* = S_{nm}^+.$$

Итак, мы установили, что матрица S, осуществляющая преобразование пси-функции от одного представления к другому, обладает свойством

$$S^+ = S^{-1}. \tag{14.15}$$

Поскольку $S^+ \neq S$, матрица S не является самосопряженной. Матрицы, удовлетворяющие условию (14.15), называются *унитарными* (слово «унитарный» означает «объединенный»). Это условие можно преобразовать, умножив обе части равенства на матрицу S. Тогда, учтя, что $S^{-1}S = E$, получим

$$S^+S = E. \tag{14.16}$$

Оператор $\hat{S}$, удовлетворяющий условию

$$\hat{S}^+\hat{S} = 1, \tag{14.17}$$

также называется *унитарным*.

Приняв во внимание все вышесказанное, формулу разложения функции $\psi_m^{(b)}(x)$ по функциям $\psi_n^{(a)}(x)$ можно написать в виде

$$\psi_m^{(b)}(x) = \sum_n S_{nm}^{-1}\psi_n^{(a)}(x) = \sum_n S_{nm}^{+}\psi_n^{(a)}(x) \quad (14.18)$$

(ср. с (14.7)).

Теперь перейдем к установлению правила преобразования операторов от одного представления к другому. Возьмем произвольный оператор $\hat{Q}$. В a-представлении он изображается матрицей

$$Q_{mn}^{(a)} = \langle \psi_m^{(a)} | \hat{Q}\psi_n^{(a)} \rangle, \quad (14.19)$$

в b-представлении — матрицей

$$Q_{mn}^{(b)} = \langle \psi_m^{(b)} | \hat{Q}\psi_n^{(b)} \rangle. \quad (14.20)$$

Напишем разложения функций $\psi_m^{(b)}$ и $\psi_n^{(b)}$ по функциям $\psi_k^{(a)}$. В соответствии с (14.18)

$$\psi_m^{(b)} = \sum_k S_{km}^{+}\psi_k^{(a)}, \qquad \psi_n^{(b)} = \sum_l S_{ln}^{+}\psi_l^{(a)}.$$

Подставим эти выражения в формулу (14.20):

$$Q_{mn}^{(b)} = \left\langle \sum_k S_{km}^{+}\psi_k^{(a)} \middle| \hat{Q} \sum_l S_{ln}^{+}\psi_l^{(a)} \right\rangle =$$

$$= \sum_{k,\,l} \left(S_{km}^{+}\right)^{*} S_{ln}^{+} \langle \psi_k^{(a)} | \hat{Q}\psi_l^{(a)} \rangle = \sum_{k,\,l} S_{mk} Q_{kl}^{(a)} S_{ln}^{+}.$$

Сначала мы воспользовались свойством (7.9), затем — правилом (9.21) и, наконец, приняли во внимание выражение (14.19). Представим полученный результат в виде

$$Q_{mn}^{(b)} = \sum_k S_{mk} \sum_l Q_{kl}^{(a)} S_{ln}^{+}. \quad (14.21)$$

Сумма по l представляет собой k, n-й матричный элемент произведения матриц $Q_{kl}^{(a)}$ и S_{ln}^{+}. Обозначим его символом $(Q^{(a)}S^{+})_{kn}$, тогда

$$Q_{mn}^{(b)} = \sum_k S_{mk} \left(Q^{(a)}S^{+}\right)_{kn}.$$

Это выражение представляет собой m, n-й элемент произведения матриц S и $(Q^{(a)}S^{+})$. Таким образом,

обозначив матрицу с элементами $Q_{mn}^{(b)}$ символом $Q^{(b)}$, можно написать, что

$$Q^{(b)} = SQ^{(a)}S^{+}. \tag{14.22}$$

Формула (14.22) определяет искомое правило перехода от выражения оператора $\hat{Q}$ в a-представлении к выражению того же оператора в b-представлении. Переход осуществляется с помощью матрицы S (см. (14.11)) и сопряженной с ней матрицы S^{+}. Обратное преобразование имеет вид

$$Q^{(a)} = S^{+}Q^{(b)}S. \tag{14.23}$$

Эту формулу можно получить, умножив соотношение (14.22) на S^{+} слева и на S справа и приняв во внимание[1]), что $S^{+}S = S^{-1}S = E$. С помощью правила (9.12) легко убедиться в том, что для любой матрицы A справедливы соотношения: $EA = AE = A$.

Итак, преобразование оператора от одного представления к другому осуществляется с помощью *унитарного преобразования* (14.22). Мы знаем, что в случае, когда матрица оператора физической величины оказывается диагональной, диагональные элементы равны собственным значениям данной величины. Отсюда следует, что задача определения собственных значений любого оператора $\hat{Q}$ сводится к нахождению унитарного преобразования S, которое приводит матрицу Q к диагональному виду. Практически это делается так, как было показано в конце § 9.

Каждому матричному соотношению отвечает аналогичное операторное соотношение. Поэтому, введя унитарный оператор $\hat{S}$, отвечающий матрице S, можно записать формулу (14.9) в виде

$$\psi^{(b)} = \hat{S}\psi^{(a)}, \tag{14.24}$$

где $\psi^{(a)}$ — некоторая функция в a-представлении, $\psi^{(b)}$ — та же функция в b-представлении.

Формула (14.22) в операторном виде выглядит следующим образом:

$$\hat{Q}^{(b)} = \hat{S}\hat{Q}^{(a)}\hat{S}^{+}, \tag{14.25}$$

---

[1]) Произведение матриц ассоциативно. Это означает, что $ABC = A(BC) = (AB)C$.

где $\hat{Q}^{(a)}$ — оператор величины Q в a-представлении, $\hat{Q}^{(b)}$ — оператор той же величины в b-представлении. Подчеркнем, что операторы $\hat{Q}^{(a)}$ и $\hat{Q}^{(b)}$ изображают одну и ту же физическую величину Q. Ту же величину будет изображать оператор в любом, отличном от a и b представлении, переход к которому осуществляется с помощью унитарного преобразования. Следовательно, каждой физической величине соответствует не один, а множество операторов, между которыми имеются соотношения вида (14.25). Ясно, что свойства физической величины (ее вещественность, спектр возможных значений и т. п.) не могут зависеть от выбора представления, т. е. не должны изменяться при унитарном преобразовании (14.25).

Найдем оператор, эрмитово сопряженный с оператором (14.25). Учтя, что оператор, эрмитово сопряженный с произведением операторов, равен произведению эрмитово сопряженных сомножителей, взятых в обратной последовательности (см. (10.11))[1]), можно написать, что

$$(\hat{Q}^{(b)})^+ = (\hat{S}\hat{Q}^{(a)}\hat{S}^+)^+ = \hat{S}(\hat{Q}^{(a)})^+\hat{S}^+ = \hat{S}\hat{Q}^{(a)}\hat{S}^+ = \hat{Q}^{(b)}.$$

Таким образом, если оператор $\hat{Q}^{(a)}$ является самосопряженным, т. е. $\hat{Q}^{(a)} = (\hat{Q}^{(a)})^+$, то и оператор $Q^{(b)}$ будет самосопряженным. Напомним, что собственные значения самосопряженных операторов вещественны.

Покажем, что спектр собственных значений оператора не изменяется при унитарных преобразованиях. Подействуем на обе части уравнения

$$\hat{Q}^{(a)}\psi_n^{(a)} = q_n\psi_n^{(a)} \qquad (14.26)$$

оператором $\hat{S}$. Кроме того, заменим в левой части функцию $\psi_n^{(a)}$ равной ей функцией $\hat{S}^+\hat{S}\psi_n^{(a)}$ (см. (14.17)). Полученное в результате уравнение

$$\hat{S}\hat{Q}^{(a)}\hat{S}^+\hat{S}\psi_n^{(a)} = q_n\hat{S}\psi_n^{(a)}$$

можно с учетом (14.24) и (14.25) представить в виде

$$\hat{Q}^{(b)}\psi_n^{(b)} = q_n\psi_n^{(b)}. \qquad (14.27)$$

[1]) Поскольку в произведение входят и $\hat{Q}^+$, и $\hat{Q}$, мы сейчас не придерживаемся правила, согласно которому сопряженный оператор ставят справа от функции, на которую он действует.

В уравнения (14.26) и (14.27) входит один и тот же множитель q_n, из чего следует, что операторы $\hat{Q}^{(a)}$ и $\hat{Q}^{(b)}$ имеют одинаковые собственные значения.

Наконец, докажем, что унитарное преобразование оставляет неизменным след матрицы Q, т. е. сумму ее диагональных элементов. Подставим в выражение для следа матрицы $Q^{(b)}$ значения $Q^{(b)}_{mm}$, получающиеся по формуле (14.21):

$$\mathrm{Sp}\, Q^{(b)} = \sum_m Q^{(b)}_{mm} = \sum_m \sum_{k,\,l} S_{mk} Q^{(a)}_{kl} S^+_{lm} = \sum_{k,\,l} Q^{(a)}_{kl} \sum_m S^+_{lm} S_{mk}.$$

Сумма по m представляет собой l, k-й элемент произведения матриц S^+ и S. Поскольку $S^+S = E$ (см. (14.16)), этот матричный элемент равен δ_{lk}. Поэтому

$$\mathrm{Sp}\, Q^{(b)} = \sum_{k,\,l} Q^{(a)}_{kl} \delta_{lk} = \sum_l Q^{(a)}_{ll} = \mathrm{Sp}\, Q^{(a)}, \qquad (14.28)$$

что и требовалось доказать.

В заключение рассмотрим, как осуществляется переход от одного представления к другому, если спектры операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ непрерывны. В этом случае вместо формул (14.2) и (14.1) будем иметь

$$\psi_\alpha(x) = \int c(a)\, \psi_a(x)\, da, \qquad (14.29)$$

$$c(a) = \langle \psi_a \,|\, \psi_\alpha \rangle = \int \psi^*_a(x)\, \psi_\alpha(x)\, dx \qquad (14.30)$$

(см. (12.1) и (12.7)). Функция $c(a)$ определяет ψ_α в a-представлении. Формулы (14.4) и (14.3) переходят в

$$\psi_\alpha(x) = \int c(b)\, \psi_b(x)\, db, \qquad (14.31)$$

$$c(b) = \langle \psi_b \,|\, \psi_\alpha \rangle = \int \psi^*_b(x)\, \psi_\alpha(x)\, dx. \qquad (14.32)$$

Разложив функцию $\psi_a(x)$ по функциям $\psi_b(x)$, получим выражение

$$\psi_a(x) = \int S(b,\, a)\, \psi_b(x)\, db, \qquad (14.33)$$

где

$$S(b,\, a) = \langle \psi_b \,|\, \psi_a \rangle = \int \psi^*_b(x)\, \psi_a(x)\, dx. \qquad (14.34)$$

Подставим выражение (14.33) в формулу (14.29). В результате придем к соотношению

$$\psi_\alpha(x) = \int c(a)\,da \int S(b, a)\,\psi_b(x)\,db = \\ = \int \psi_b(x)\,db \int S(b, a)\,c(a)\,da.$$

Сравнив его с выражением (14.31), приходим к выводу, что

$$c(b) = \int S(b, a)\,c(a)\,da \tag{14.35}$$

(ср. с (14.9)). Эта формула дает правило перехода от a-представления к b-представлению в случае непрерывного спектра. В дираковских обозначениях она имеет вид

$$\langle b \mid \alpha \rangle = \int \langle b \mid a \rangle \langle a \mid \alpha \rangle\,da.$$

Пусть оператор $\hat{A}$ обладает дискретным, а оператор $\hat{B}$ — непрерывным спектром. В этом случае переход от a-представления к b-представлению осуществляется по формуле

$$c(b) = \sum_m S(b, a_m)\,c_m^{(a)}, \tag{14.36}$$

где

$$S(b, a_m) = \langle \psi_b \mid \psi_m^{(a)} \rangle = \int \psi_b^*(x)\,\psi_m^{(a)}(x)\,dx. \tag{14.37}$$

Наконец, допустим, что оператор $\hat{A}$ обладает непрерывным, а оператор $\hat{B}$ — дискретным спектром. Тогда формула перехода от a-представления к b-представлению выглядит следующим образом:

$$c_n^{(b)} = \int S(b_n, a)\,c(a)\,da, \tag{14.38}$$

где

$$S(b_n, a) = \langle \psi_n^{(b)} \mid \psi_a \rangle = \int [\psi_n^{(b)}(x)]^*\,\psi_a(x)\,dx. \tag{14.39}$$

Глава III

СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ И СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

§ 15. Операторы физических величин

Сравнив формулы (4.3) и (4.4) с выражением (7.14), заключаем, что оператор любой из координат представляет собой умножение на данную координату:

$$\hat{x} = x, \quad \hat{y} = y, \quad \hat{z} = z. \qquad (15.1)$$

Аналогично оператор, который следует сопоставить любой функции координат, например потенциальной энергии $U(x, y, z)$, также сводится к умножению на эту функцию:

$$\hat{U} = U. \qquad (15.2)$$

Основываясь на уравнении (7.3), можно установить вид оператора еще одной физической величины. Действительно, обозначив оператор полной энергии [1]) символом $\hat{H}$, напишем уравнение

$$\hat{H}\psi = E\psi. \qquad (15.3)$$

Сравнив это выражение с уравнением (5.7), получим, что

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U. \qquad (15.4)$$

Этот оператор называют *гамильтонианом*.

Как мы только что выяснили, U представляет собой оператор потенциальной энергии $\hat{U}$. Оператор $\hat{H}$

---

[1]) В квантовой механике энергию всегда выражают не через скорость, а через импульс. В аналитической механике энергию, выраженную через импульсы, называют функцией Гамильтона и обозначают буквой H (см. т. 1, § 30).

есть оператор полной энергии. По аналогии с классическим выражением $H = T + U$ можно заключить, что оператор кинетической энергии должен иметь вид

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2. \qquad (15.5)$$

Сравнив это выражение с классическим соотношением между кинетической энергией T и импульсом $\mathbf{p}$ частицы

$$T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m},$$

можно предположить, что оператор импульса $\hat{\mathbf{p}}$ должен быть пропорциональным $\hbar\nabla$ (∇ — оператор Гамильтона). Знак минус в выражении оператора (15.5) можно получить, введя в $\hat{\mathbf{p}}$ мнимую единицу, взятую либо со знаком плюс, либо со знаком минус. С помощью предельного перехода к классической механике можно показать, что множитель i надо взять со знаком минус. Следовательно,

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla. \qquad (15.6)$$

Соответственно операторы компонент импульса будут иметь вид

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}. \qquad (15.7)$$

Мы все время следовали принятому в квантовой механике правилу: соотношения между операторами должны быть аналогичными наблюдающимся в классической физике соотношениям между соответствующими физическими величинами. Это правило является следствием упоминавшегося в § 2 принципа соответствия.

Зная вид операторов $\hat{\mathbf{p}}$ и $\hat{\mathbf{r}}$ (в соответствии с формулами (15.1) $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$), можно написать выражение для оператора момента импульса $\hat{\mathbf{M}}$. Его называют также оператором момента количества движения либо оператором углового момента. Мы в дальнейшем будем преимущественно пользоваться последним названием. В классической механике $\mathbf{M} = [\mathbf{rp}]$. Следовательно,

$$\hat{\mathbf{M}} = [\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}] = [\mathbf{r}, -i\hbar\nabla] = -i\hbar[\mathbf{r}\nabla]. \qquad (15.8)$$

Запишем векторное произведение в виде определителя

$$\hat{\mathbf{M}} = -i\hbar \begin{vmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_z \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}.$$

Отсюда можно получить выражения для операторов компонент углового момента:

$$\begin{aligned} \hat{M}_x &= -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right), \\ \hat{M}_y &= -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right), \\ \hat{M}_z &= -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \end{aligned} \tag{15.9}$$

Оператор квадрата углового момента определяется через операторы для компонент:

$$\hat{\mathbf{M}}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2. \tag{15.10}$$

Обычно бывает удобнее пользоваться выражениями для операторов квадрата и компонент углового момента в сферических координатах. Согласно формулам, выведенным в Приложении I,

$$\hat{M}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}, \tag{15.11}$$

$$\hat{\mathbf{M}}^2 = -\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}. \tag{15.12}$$

Выражение, стоящее в формуле (15.12) в фигурных скобках, представляет собой угловую часть оператора Лапласа, взятого в сферических координатах (см. т. 1, формулу (XI. 88)). Обозначив это выражение символом $\Delta_{\vartheta,\varphi}$, можно написать:

$$\hat{\mathbf{M}}^2 = -\hbar^2\Delta_{\vartheta,\varphi}. \tag{15.13}$$

Заметим, что координата r не входит ни в одну из формул (15.11)—(15.13).

Оператор углового момента тесно связан с оператором бесконечно малого поворота на угол $\delta\varphi$. Такой поворот можно трактовать двумя способами. Во-первых, можно считать, что система координат остается неподвижной, а поворачивается вокруг начала координат рассматриваемая система частиц; во-вторых,

можно считать, что система частиц остается неподвижной, а поворачивается система координат (система K переходит в систему K'). В обоих случаях изменяются координаты частиц, т. е. осуществляется преобразование $\mathbf{r} \to \mathbf{r}'$, причем, очевидно, что для получения одинакового изменения координат поворот в обоих случаях нужно осуществлять в противоположные стороны.

Изменение координат при повороте координатных осей можно рассматривать как результат действия оператора преобразования координат $\hat{g}$:

$$\mathbf{r}' = \hat{g}\mathbf{r}. \tag{15.14}$$

Обратное преобразование имеет вид

$$\mathbf{r} = \hat{g}^{-1}\mathbf{r}'. \tag{15.15}$$

Изменение координат при повороте системы частиц можно истолковать как действие оператора $\hat{G}$:

$$\mathbf{r}' = \hat{G}\mathbf{r}. \tag{15.16}$$

Очевидно, что

$$\hat{G} = \hat{g}^{-1} \tag{15.17}$$

(последовательное применение операторов $\hat{g}$ и $\hat{G}$ оставляет координаты частиц без изменений: $\hat{G}\hat{g} = 1$).

Рассмотрим изменение пси-функции, обусловленное преобразованиями координат (15.14) и (15.16).

При повороте системы частиц (для простоты мы будем считать, что система состоит из одной частицы) на бесконечно малый угол $\delta\boldsymbol{\varphi}$ радиус-вектор частицы получает приращение $\delta\mathbf{r} = [\delta\boldsymbol{\varphi}, \mathbf{r}]$ (см. т. 1, формулу (VI. 46)), следовательно,

$$\mathbf{r}' = \hat{G}\mathbf{r} = \mathbf{r} + \delta\mathbf{r} = \mathbf{r} + [\delta\boldsymbol{\varphi}, \mathbf{r}]. \tag{15.18}$$

Соответствующее изменение пси-функции можно рассматривать как действие на нее *оператора поворота* $\hat{R}_G$:

$$\psi(\mathbf{r}') = \hat{R}_G \psi(\mathbf{r}) \tag{15.19}$$

(индекс G указывает, что изменение координат обусловлено вращением системы частиц). С учетом

(15.18) можно написать:

$$\psi(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) + \nabla\psi(\mathbf{r})\,\delta\mathbf{r} = \\ = \psi(\mathbf{r}) + \{[\delta\boldsymbol{\varphi},\ \mathbf{r}]\,\nabla\}\,\psi(\mathbf{r}).$$

Осуществив циклическую перестановку в стоящем в фигурных скобках смешанном произведении векторов, получим

$$\psi(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r}) + \delta\boldsymbol{\varphi}\,[\mathbf{r}\nabla]\,\psi(\mathbf{r}) = (1 + \delta\boldsymbol{\varphi}\,[\mathbf{r}\nabla])\,\psi(\mathbf{r}) = \\ = \{1 + (i/\hbar)\,\delta\boldsymbol{\varphi}\hat{\mathbf{M}}\}\,\psi(\mathbf{r})$$

(см. (15.8)). Сравнение с (15.19) дает

$$\hat{R}_G = 1 + (i/\hbar)\,\delta\boldsymbol{\varphi}\hat{\mathbf{M}}. \tag{15.20}$$

Теперь найдем $\hat{R}_g$ — оператор преобразования пси-функции при повороте системы координат на угол $\delta\boldsymbol{\varphi}$. Поскольку поворот системы координат не изменяет состояния системы, новая функция от новых координат должна иметь в данной точке пространства такое же значение, как и старая функция от старых координат, т. е.

$$\psi'(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r}). \tag{15.21}$$

Оператор поворота, преобразующий пси-функцию при повороте системы координат, определяется равенством

$$\psi'(\mathbf{r}') = \hat{R}_g\psi(\mathbf{r}')$$

(обозначение аргумента функции безразлично, можно вместо $\mathbf{r}'$ написать слева и справа $\mathbf{r}$). Отсюда, приняв во внимание (15.21), получим

$$\psi(\mathbf{r}) = \hat{R}_g\psi(\mathbf{r}'). \tag{15.22}$$

С учетом (15.15) видоизменим это соотношение следующим образом:

$$\psi(\mathbf{r}') = \hat{R}_{g^{-1}}\psi(\mathbf{r}).$$

Сравнение с (15.19) показывает, что $\hat{R}_{g^{-1}} = \hat{R}_G$, что согласуется с (15.17).

С помощью соотношения (15.20) можно дать определение оператора углового момента более общее, чем (15.8). Это более общее определение не связано с представлением об «орбитальном» движе-

нии и поэтому может быть распространено на более сложные случаи, например на спиновый момент.

Не для всех физических величин можно получить операторы, используя аналогию с классическими формулами. Существуют величины, например спин, не имеющие классического аналога. Операторы таких величин будут приведены в дальнейшем.

§ 16. Правила коммутации операторов физических величин

Операторы двух любых координат, очевидно, коммутируют между собой ($xy - yx = 0$ и т. д.). Следовательно, все три координаты частицы могут одновременно иметь определенные значения. То же самое утверждение справедливо и для компонент импульса ($\partial/\partial x \cdot \partial/\partial y - \partial/\partial y \cdot \partial/\partial x = 0$).

Найдем коммутатор операторов $\hat{x} = x$ и $\hat{p}_x = -i\hbar\, \partial/\partial x$. Для этого рассмотрим действие коммутатора на некоторую функцию ψ:

$$[\hat{x},\ \hat{p}_x]\,\psi = x\left(-i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial x}\right) - (-i\hbar)\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = i\hbar\psi.$$

Из полученного соотношения вытекает, что

$$[\hat{x},\ \hat{p}_x] = i\hbar. \tag{16.1}$$

Согласно (11.7) оператор $\hat{K}$ в этом случае равен $\hbar$, так что $\langle k\rangle = \hbar$ и соотношение (11.9) выглядит следующим образом:

$$\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle}\ \sqrt{\langle(\Delta p_x)^2\rangle} \geqslant \hbar/2. \tag{16.2}$$

Мы пришли к соотношению неопределенности Гейзенберга, которое обычно записывают в виде (2.1). Теперь мы знаем, что в соотношении (2.1) под Δx и Δp_x нужно подразумевать среднеквадратичные отклонения величин от их средних значений.

Поскольку $x \cdot \partial\psi/\partial y = \partial(x\psi)/\partial y$, операторы $\hat{x}$ и $\hat{p}_y$ оказываются коммутирующими. Следовательно, возможны состояния частицы, в которых x и p_y имеют определенные значения. То же справедливо для x и p_z, y и p_x и т. д.

С помощью обозначений

$$x = x_1,\quad y = x_2,\quad z = x_3,\quad p_x = p_1,\quad p_y = p_2,\quad p_z = p_3$$

всю совокупность соотношений коммутации между операторами координат и компонент импульса можно записать в виде одного выражения:

$$[\hat{x}_k, \hat{p}_m] = i\hbar\delta_{km}. \qquad (16.3)$$

Координата x и компонента импульса p_x являются частным случаем канонически сопряженных величин q и p (см. т. 1, § 30). Соотношение неопределенности

$$\Delta q \cdot \Delta p \geqslant \hbar/2 \qquad (16.4)$$

имеет место для любой пары канонически сопряженных величин q и p при условии, что операторы этих величин определены на одном и том же множестве функций. Например, для канонически сопряженных переменных φ и M_z (φ — азимутальный угол) соотношение $\Delta\varphi \cdot \Delta M_z \geqslant \hbar/2$ справедливо только при условии, если $\langle(\Delta\varphi)^2\rangle \ll \pi^2$. Это обусловлено тем, что оператор $\hat{M}_z$ является самосопряженным лишь на множестве функций $\psi(\varphi)$, периодических с периодом 2π. Переменная же φ не является оператором на этом множестве функций, так как функция $\varphi\psi(\varphi)$ не принадлежит к этому множеству[1]).

К числу канонически сопряженных величин относятся энергия и время. Следовательно, имеет место соотношение

$$\Delta E \cdot \Delta t \geqslant \hbar/2. \qquad (16.5)$$

Это соотношение означает, что определение энергии с точностью ΔE должно занять интервал времени, равный по меньшей мере $\Delta t \sim \hbar/\Delta E$. Поскольку процесс измерения энергии некоторого состояния системы может происходить в течение промежутка Δt, не превосходящего время жизни состояния τ, энергия состояния имеет неопределенность $\Delta E \sim \hbar/\tau$. Эту величину называют *шириной энергетического уровня* и обозначают буквой Г. Таким образом,

$$\Gamma \sim \hbar/\tau. \qquad (16.6)$$

Найдем правила коммутации операторов углового момента с операторами координат и импульсов. При-

---

[1]) *А. С. Давыдов*. Квантовая механика. — М.: Наука, 1973.— С. 55.

няв во внимание формулы (15.9), получим

$$[\hat{M}_x,\ \hat{x}]\psi =$$
$$= -i\hbar\left\{\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)(x\psi) - x\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi\right\} = 0.$$

Отсюда следует, что $[\hat{M}_x, \hat{x}] = 0$. Аналогичный результат получается и для других операторов момента и координат. Таким образом,

$$[\hat{M}_x,\ \hat{x}] = 0, \quad [\hat{M}_y,\ \hat{y}] = 0, \quad [\hat{M}_z,\ \hat{z}] = 0. \qquad (16.7)$$

Теперь подействуем на ψ коммутатором $[\hat{M}_x,\ \hat{y}]$:

$$[\hat{M}_x,\ \hat{y}]\psi =$$
$$= -i\hbar\left\{\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)(y\psi) - y\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi\right\} =$$
$$= -i\hbar\left\{y^2\frac{\partial\psi}{\partial z} - zy\frac{\partial\psi}{\partial y} - z\psi - y^2\frac{\partial\psi}{\partial z} + yz\frac{\partial\psi}{\partial y}\right\} = i\hbar z\psi.$$

Следовательно, $[\hat{M}_x, \hat{y}] = i\hbar z$. Осуществив циклическую перестановку, получим

$$[\hat{M}_x,\ \hat{y}] = i\hbar z, \quad [\hat{M}_y,\ \hat{z}] = i\hbar x, \quad [\hat{M}_z,\ \hat{x}] = i\hbar y. \qquad (16.8)$$

Заметим, что формулы (16.7) и (16.8) можно записать в виде одного соотношения

$$[\hat{M}_k,\ \hat{x}_l] = i\hbar\varepsilon_{klm}x_m, \qquad (16.9)$$

где $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$, $M_1 = M_x$ и т. д., ε_{klm} — кососимметричный символ Кронекера (см. т. 1, выражение (VI. 15)).

Из полученных формул вытекает, что компонента углового момента и соответствующая координата могут иметь одновременно определенные значения. Компонента же M_x и координата y (или z) не могут быть определены одновременно. То же самое имеет место для M_y и координаты z (или x), а также для M_z и координаты x (или y).

Подействуем на ψ коммутатором $[\hat{M}_x, \hat{p}_x]$:

$$[\hat{M}_x,\ \hat{p}_x]\psi =$$
$$= (-i\hbar)^2\left\{\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\frac{\partial\psi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(y\frac{\partial\psi}{\partial z} - z\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)\right\} = 0.$$

Мы получили, что $[\hat{M}_x, \hat{p}_x] = 0$. Тот же результат получается и для двух других аналогичных коммута-

торов. Иначе обстоит дело в случае коммутаторов вида $[\hat{M}_x, \hat{p}_y]$:

$$[\hat{M}_x, \hat{p}_y]\psi =$$
$$= (-i\hbar)^2 \left\{ \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right) \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y} \left(y\frac{\partial \psi}{\partial z} - z\frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \right\} =$$
$$= (-i\hbar)^2 \left\{ y\frac{\partial^2 \psi}{\partial y\, \partial z} - z\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - y\frac{\partial^2 \psi}{\partial z\, \partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial z} + z\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right\} =$$
$$= (-i\hbar)^2 \left(-\frac{\partial \psi}{\partial z} \right) = i\hbar \left(-ih\frac{\partial \psi}{\partial z} \right) = i\hbar \hat{p}_z \psi.$$

Полученные результаты можно представить формулой

$$[\hat{M}_k, \hat{p}_l] = i\hbar\varepsilon_{klm}\hat{p}_m, \tag{16.10}$$

аналогичной формуле (16.9).

С помощью формул (16.9) и (16.10) легко получить коммутаторы компонент углового момента:

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = \hat{M}_x\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{M}_x =$$
$$= \hat{M}_x(\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z) - (\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z)\hat{M}_x =$$
$$= \hat{M}_x\hat{z}\hat{p}_x - \hat{M}_x\hat{x}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_x\hat{M}_x + \hat{x}\hat{p}_z\hat{M}_x.$$

Воспользовавшись тем, что $\hat{M}_x$ коммутирует как с $\hat{x}$, так и с $\hat{p}_x$, переставим операторы $\hat{M}_x$ и $\hat{x}$ во втором слагаемом, а также операторы $\hat{p}_x$ и $\hat{M}_x$ в третьем слагаемом. В итоге получим

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = \hat{M}_x\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{M}_x\hat{p}_z - \hat{z}\hat{M}_x\hat{p}_x + \hat{x}\hat{p}_z\hat{M}_x =$$
$$= (\hat{M}_x\hat{z} - \hat{z}\hat{M}_x)\hat{p}_x - \hat{x}(\hat{M}_x\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{M}_x) =$$
$$= i\hbar\varepsilon_{xzy}\hat{y}\hat{p}_x - \hat{x}i\hbar\varepsilon_{xzy}\hat{p}_y = i\hbar(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) = i\hbar\hat{M}_z$$

(мы воспользовались формулами (16.9) и (16.10); $\varepsilon_{xzy} = \varepsilon_{132} = -1$).

Осуществив циклическую перестановку, получим

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i\hbar\hat{M}_z, \quad [\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i\hbar\hat{M}_x, \quad [\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i\hbar\hat{M}_y, \tag{16.11}$$

или

$$[\hat{M}_k, \hat{M}_l] = i\hbar\varepsilon_{klm}\hat{M}_m. \tag{16.12}$$

Наконец, вычислим коммутатор операторов $\hat{\mathbf{M}}^2$ и $\hat{M}_x$. С учетом (15.10) имеем:

$$[\hat{\mathbf{M}}^2, \hat{M}_x] = \\ = (\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2)\hat{M}_x - \hat{M}_x(\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2) = \\ = \hat{M}_x^3 + \hat{M}_y^2\hat{M}_x + \hat{M}_z^2\hat{M}_x - \hat{M}_x^3 - \hat{M}_x\hat{M}_y^2 - \hat{M}_x\hat{M}_z^2. \quad (16.13)$$

Воспользовавшись тем, что $\hat{M}_x\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{M}_x = i\hbar\hat{M}_z$ (см. (16.11)), преобразуем второе и пятое слагаемые следующим образом:

$$\hat{M}_y^2\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{M}_y^2 = \hat{M}_y\hat{M}_y\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{M}_y\hat{M}_y = \\ = \hat{M}_y(\hat{M}_x\hat{M}_y - i\hbar\hat{M}_z) - (\hat{M}_y\hat{M}_x + i\hbar\hat{M}_z)\hat{M}_y = \\ = -i\hbar(\hat{M}_y\hat{M}_z + \hat{M}_z\hat{M}_y).$$

Использовав соотношение $\hat{M}_z\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{M}_z = i\hbar\hat{M}_y$, произведем аналогичное преобразование третьего и шестого слагаемых:

$$\hat{M}_z^2\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{M}_z^2 = \hat{M}_z\hat{M}_z\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{M}_z\hat{M}_z = \\ = \hat{M}_z(\hat{M}_x\hat{M}_z + i\hbar\hat{M}_y) - (\hat{M}_z\hat{M}_x - i\hbar\hat{M}_y)\hat{M}_z = \\ = i\hbar(\hat{M}_z\hat{M}_y + \hat{M}_y\hat{M}_z).$$

Подстановка преобразованных нами выражений в формулу (16.13) обращает правую часть в нуль. Такой же результат получается для коммутаторов $\hat{\mathbf{M}}^2$ с $\hat{M}_y$ и $\hat{M}_z$. Таким образом,

$$[\hat{\mathbf{M}}^2, \hat{M}_x] = 0, \quad [\hat{\mathbf{M}}^2, \hat{M}_y] = 0, \quad [\hat{\mathbf{M}}^2, \hat{M}_z] = 0. \quad (16.14)$$

Из формул (16.11) и (16.14) заключаем, что одновременно могут быть определены только квадрат вектора **M** и одна из его проекций на координатные оси. Остальные две проекции оказываются неопределенными (исключая случай, когда все три компоненты равны нулю). Следовательно, относительно вектора **M** можно знать только его «длину» и угол, образуемый вектором с некоторой осью. Направление же вектора **M** определению не поддается.

§ 17. Собственные функции операторов координаты и импульса

Найдем собственные функции оператора координаты. Поскольку $\hat{x} = x$, уравнение (7.3) имеет вид

$$x\psi_{x'} = x'\psi_{x'}, \tag{17.1}$$

где x' — некоторое вещественное число, а $\psi_{x'} = \psi_{x'}(x)$ — собственная функция, отвечающая собственному значению x, равному x'. Напишем соотношение (VIII. 6) для аргумента $x - x'$:

$$(x - x')\,\delta(x - x') = 0.$$

Раскрыв скобки, получим: $x\delta(x - x') - x'\delta(x - x') = 0$, откуда

$$x\delta(x - x') = x'\delta(x - x').$$

Сопоставление с уравнением (17.1) дает, что

$$\psi_{x'}(x) = \delta(x - x'). \tag{17.2}$$

Это и есть собственная функция оператора $\hat{x}$, отвечающая $x = x'$. Спектр оператора $\hat{x}$, очевидно, является непрерывным.

Вычислим скалярное произведение функций $\delta(x - x')$ и $\delta(x - x'')$. Поскольку функция $\delta(x)$ вещественна, то

$$\langle\delta(x - x')\,|\,\delta(x - x'')\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x')\,\delta(x - x'')\,dx.$$

Этот интеграл можно привести к виду (VIII. 2), если положить $\delta(x - x') = f(x)$ и $x'' = a$. Согласно (VIII. 2) такой интеграл равен $f(a)$, т. е. $\delta(x'' - x')$. Таким образом,

$$\langle\delta(x - x')\,|\,\delta(x - x'')\rangle = \delta(x'' - x').$$

Это означает, что функции (17.2) нормированы на дельта-функцию (см. (12.6)).

Разложим функцию $\psi_\alpha(x)$ (α — индекс состояния) по собственным функциям (17.2) оператора $\hat{x}$. В со-

ответствии с (12.1)

$$\psi_\alpha(x) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} c(x')\,\psi_{x'}(x)\,dx' =$$

$$= \int\limits_{-\infty}^{+\infty} c(x')\,\delta(x - x')\,dx' = c(x). \qquad (17.3)$$

Полученный нами результат означает, что пси-функция в координатном представлении есть сама $\psi_\alpha(x)$. К тому же выводу можно прийти, вычислив функцию $c(x')$ по формуле (12.7). Заменив q на x', получим

$$c(x') = \langle \psi_{x'} | \psi_\alpha \rangle = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \psi^*_{x'}(x)\,\psi_\alpha(x)\,dx.$$

Дельта-функция вещественна, поэтому $\psi^*_{x'} = \psi_{x'} = \delta(x - x')$. Следовательно,

$$c(x') = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x')\,\psi_\alpha(x)\,dx = \psi_\alpha(x').$$

Опустив штрих при x, придем к соотношению $c(x) = \psi_\alpha(x)$.

В трехмерном случае $\psi_\alpha = \psi_\alpha(x, y, z) = \psi_\alpha(\mathbf{r})$, а собственные функции оператора $\hat{\mathbf{r}}$ равны $\psi_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ (это можно установить, проделав выкладки, аналогичные тем, которые привели нас к формуле (17.2)). Разложив ψ_α в ряд по функциям $\psi_{\mathbf{r}'}$, получим результат, аналогичный (17.3):

$$\psi_\alpha(x, y, z) = \psi_\alpha(\mathbf{r}) = \int c(\mathbf{r}')\,\psi_{\mathbf{r}'}\,dV =$$

$$= \int c(\mathbf{r}')\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\,dV = c(\mathbf{r}) = c(x, y, z). \qquad (17.4)$$

Напишем уравнение (7.3) для оператора импульса $\hat{p}_x = -i\hbar\,\partial/\partial x$

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi.$$

Решением этого уравнения будет функция

$$\psi = C e^{(i/\hbar)\,p_x x}. \qquad (17.5)$$

Спектр оператора $\hat{p}_x$, очевидно, является непрерывным.

Попытаемся отнормировать функцию (17.5) на единицу. Для этого попробуем вычислить интеграл

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |Ce^{(i/\hbar)\, p_x x}|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |C|^2 dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx.$$

Оказывается, что при любом $C \neq 0$ интеграл расходится (обращается в бесконечность). Следовательно, осуществить нормировку собственных функций оператора $\hat{p}_x$ на единицу невозможно. Как уже отмечалось в § 12, результат, к которому мы пришли, является общим для всех собственных функций с непрерывным спектром. В этом случае производится нормировка на дельта-функцию.

Вычислим скалярное произведение двух функций вида (17.5):

$$\left\langle \psi_{p'_x} \middle| \psi_{p''_x} \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} C^* e^{-(i/\hbar)\, p'_x x} \cdot C e^{(i/\hbar)\, p''_x x} dx =$$
$$= C^* C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\left[\left(p''_x - p'_x\right)/\hbar\right] x} dx.$$

Поменяв в (VIII. 12) ролями k и x, получим формулу

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dx = 2\pi\delta(k). \tag{17.6}$$

Согласно этой формуле

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\left[\left(p''_x - p'_x\right)/\hbar\right] x} dx = 2\pi\delta\left[\left(p''_x - p'_x\right)/\hbar\right] =$$
$$= 2\pi\hbar\delta\left(p''_x - p'_x\right) \tag{17.7}$$

(мы воспользовались свойством (VIII. 7)). Таким образом,

$$\left\langle \psi_{p'_x} \middle| \psi_{p''_x} \right\rangle = C^* C \cdot 2\pi\hbar\delta\left(p''_x - p'_x\right).$$

Отсюда заключаем, что для того, чтобы функции (17.5) оказались нормированными на дельта-функцию, нужно положить $|C|$ равным $1/(2\pi\hbar)^{1/2}$. Поскольку пси-функция определяется с точностью до фазового множителя $e^{i\alpha}$, можно считать C вещественным и равным $1/(2\pi\hbar)^{1/2}$.

Итак, нормированные на дельта-функцию собственные функции оператора импульса равны

$$\psi_{p_x}(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{(i/\hbar) p_x x}. \qquad (17.8)$$

Легко убедиться в том, что нормированные на дельта-функцию (трехмерную) собственные функции оператора $\hat{\mathbf{p}}$ имеют вид

$$\psi_{\mathbf{p}} = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{(i/\hbar)\mathbf{pr}}. \qquad (17.9)$$

§ 18. Импульсное и энергетическое представления

Пусть мы имеем пси-функцию $\psi_\alpha(x)$ некоторого состояния α в координатном представлении (в x-представлении). Найдем выражение той же функции в импульсном представлении (в p_x-представлении). В этом случае в формулах (14.35) и (14.34) нужно положить $a = x$, $b = p_x$. В результате получим

$$c(p_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(p_x, x) c(x)\, dx, \qquad (18.1)$$

$$S(p_x, x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*_{p_x}(x') \psi_x(x')\, dx' \qquad (18.2)$$

(переменную интегрирования мы обозначили символом x', чтобы не спутать ее с переменной x, от которой зависит $S(p_x, x)$). Согласно (17.8) $\psi^*_{p_x}(x') = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{-(i/\hbar) p_x x'}$, функция $\psi_x(x') = \delta(x' - x)$. Следовательно,

$$S(p_x, x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(i/\hbar) p_x x'} \delta(x' - x)\, dx' = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{-(i/\hbar) p_x x}.$$

Подставив это выражение в (18.1) и учтя, что, согласно (17.3), $c(x) = \psi_\alpha(x)$, получим

$$c_\alpha(p_x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-(i/\hbar)p_x x}\psi_\alpha(x)\,dx \qquad (18.3)$$

(мы снабдили c индексом α, чтобы подчеркнуть, что эта функция описывает то же состояние, что и ψ_α). Этот результат можно получить также с помощью формулы (12.7), заменив в ней q через p_x.

В трехмерном виде формула (18.3) запишется следующим образом:

$$c_\alpha(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-(i/\hbar)\mathbf{pr}}\psi_\alpha(\mathbf{r})\,dV \qquad (18.4)$$

(интегрирование осуществляется по всему бесконечному объему).

Формула (18.3) дает преобразование от $\psi_\alpha(x)$ (т. е. пси-функции в координатном представлении) к $c_\alpha(p_x)$ (т. е. пси-функции в импульсном представлении). Обратное преобразование (т. е. преобразование от импульсного представления к координатному) можно получить, разложив $\psi_\alpha(x)$ по собственным функциям (17.8) оператора $\hat{p}_x$:

$$\psi_\alpha(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} c(p_x)\,e^{(i/\hbar)p_x x}\,dp_x. \qquad (18.5)$$

Сопоставив формулы (18.5) и (18.3), приходим к выводу, что они представляют собой по существу (с точностью до несущественного множителя $\hbar$) прямое и обратное преобразования Фурье (см. т. 1, формулы (XIV.21) и (XIV.22)). Поэтому можно сказать, что функция $c(p_x)$ является фурье-образом функции $\psi_\alpha(x)$.

Подставив в формулу (18.3) функцию $\psi_{x'}(x) = \delta(x - x')$, получим собственную функцию координаты в импульсном представлении (для значения координаты, равного x')

$$c_{x'}(p_x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-(i/\hbar)p_x x}\delta(x - x')\,dx = (2\pi\hbar)^{-1/2}\,e^{-(i/\hbar)x'p_x}. \qquad (18.6)$$

Эта формула отличается от формулы (17.8) тем, что p_x и x поменялись ролями; кроме того, изменился знак у экспоненты.

Теперь возьмем в качестве $\psi_\alpha(x)$ собственную функцию оператора импульса $\psi_{p'_x}(x)$, отвечающую значению $p_x = p'_x$.

Подстановка этой функции в (18.3) дает

$$c_{p'_x}(p_x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(i/\hbar) p_x x} \left[(2\pi\hbar)^{-1/2} e^{(i/\hbar) p'_x x}\right] dx =$$

$$= (2\pi\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{(i/\hbar)\left(p'_x - p_x\right) x}\, dx = (2\pi\hbar)^{-1}\, 2\pi\hbar\delta\left(p'_x - p_x\right)$$

(см. (17.7)). Итак, с учетом того, что $\delta(-x) = \delta(x)$, получаем

$$c_{p'_x}(p_x) = \delta(p_x - p'_x) \qquad (18.7)$$

(ср. с (17.2)).

Рассмотрим пси-функцию в энергетическом представлении. Допустим, что гамильтониан $\hat{H}$ имеет дискретный спектр собственных значений: E_1, E_2, ... Соответствующие собственные функции обозначим: $\psi_1^{(E)}$, $\psi_2^{(E)}$, ... Разложим $\psi_\alpha(x)$ в ряд по этим функциям:

$$\psi_\alpha(x) = \sum_m c_m^{(E)} \psi_m^{(E)}(x).$$

Согласно (14.1) коэффициенты $c_m^{(E)}$ определяются выражением

$$c_m^{(E)} = \left\langle \psi_m^{(E)} \middle| \psi_\alpha \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\psi_m^{(E)}(x)\right]^* \psi_\alpha(x)\, dx. \qquad (18.8)$$

Набор коэффициентов $c_m^{(E)}$ представляет собой пси-функцию состояния α в энергетическом представлении. В дираковских обозначениях

$$c_m^{(E)} = \left\langle E_m \middle| \alpha \right\rangle \qquad (18.9)$$

(ср. с (13.12)).

Перейдем к установлению вида операторов $\hat{x}$ и $\hat{p}_x$ в p-представлении. Мы знаем (см. (15.1) и (15.7)),

что в x-представлении эти операторы имеют вид

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}. \tag{18.10}$$

Будем исходить из формулы (7.14) для средних значений физических величин. В одномерном случае эта формула запишется так:

$$\langle q\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\,\hat{Q}\psi(x)\,dx. \tag{18.11}$$

Напомним, что, пользуясь этой формулой, нужно брать пси-функцию и оператор в одном и том же представлении. Результат (т. е. значение $\langle q\rangle$) от вида представления не зависит.

Согласно формуле (12.3)

$$\langle p_x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |c(p_x)|^2 p_x\,dp_x = \int_{-\infty}^{+\infty} [c(p_x)]^*\,p_x c(p_x)\,dp_x.$$

С другой стороны, согласно (18.11)

$$\langle p_x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} [c(p_x)]^*\,\hat{p}_x c(p_x)\,dp_x,$$

где $\hat{p}_x$ — оператор импульса в p-представлении. Сопоставление последних двух выражений для $\langle p_x\rangle$ дает, что действие на $c(p_x)$ оператора импульса в собственном представлении сводится к умножению $c(p_x)$ на p_x, так что

$$\hat{p}_x = p_x. \tag{18.12}$$

Аналогично в координатном представлении $\hat{x} = x$.

Среднее значение координаты x определяется в координатном представлении формулой

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\,x\psi(x)\,dx, \tag{18.13}$$

а в импульсном представлении — формулой

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} c^*(p_x)\,\hat{x}c(p_x)\,dp_x, \tag{18.14}$$

где $\hat{x}$ — оператор координаты в импульсном представлении. Покажем, что если положить

$$\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}, \qquad (18.15)$$

то выражение (18.14) преобразуется в (18.13), т. е. получается правильное значение $\langle x \rangle$.

Подставим в (18.14) выражение (18.3) для $c(p_x)$ и выражение (18.15) для $\hat{x}$:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{(i/\hbar)\, p_x \xi} \psi^*(\xi)\, d\xi \right\} \times$$
$$\times i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x} \left\{ (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(i/\hbar)\, p_x \eta} \psi(\eta)\, d\eta \right\} dp_x.$$

Напомним, что $\psi^*(\xi)$ и $\psi(\eta)$ суть пси-функции в координатном представлении. Во избежание путаницы мы обозначили переменную интегрирования в выражении для $c^*(p_x)$ буквой ξ, а в выражении для $c(p_x)$ — буквой η. Произведем в интеграле по переменной η дифференцирование по параметру p_x. В результате появится множитель $-i\eta/\hbar$, который вместе с $i\hbar$ даст η. Теперь запишем получившееся выражение следующим образом:

$$\langle x \rangle =$$
$$= (1/2\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\xi)\, d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\eta)\, \eta\, d\eta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\, (p_x/\hbar)\, (\xi - \eta)}\, d(p_x/\hbar).$$

Согласно (VIII.12) интеграл по переменной $p_x/\hbar$ равен $2\pi\delta(\xi - \eta)$. Таким образом,

$$\langle x \rangle =$$
$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\xi)\, d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\eta)\, \eta\, \delta(\xi - \eta)\, d\eta = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\xi)\, \xi\, \psi(\xi)\, d\xi,$$

что отличается от выражения (18.13) лишь обозначением переменной интегрирования (ξ вместо x).

Итак, мы доказали, что оператор координаты в импульсном представлении имеет вид (18.15). В трехмерном виде этот оператор определяется выражением

$$\hat{\mathbf{r}} = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}} \qquad (18.16)$$

(индекс **p** указывает, что дифференцирование производится по p_x, p_y, p_z). В координатном представлении

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}. \tag{18.17}$$

Сравнение (18.16) с (18.17) показывает, что при переходе от одной из этих формул к другой **p** и **r** как бы меняются ролями. Кроме того, эти формулы отличаются знаком (ср. с (17.2) и (18.7)).

§ 19. Собственные значения и собственные функции оператора углового момента

В § 17 мы нашли собственные функции операторов координат и импульсов и установили, что эти операторы обладают непрерывными спектрами собственных значений. В оператор энергии $\hat{H}$ входит в качестве слагаемого потенциал U (см. (15.4)). Поэтому вид собственных функций и спектр значений энергии зависят от характера силового поля, в котором движется частица. В дальнейшем мы решим задачу на нахождение собственных значений и собственных функций оператора энергии для некоторых типичных силовых полей. В настоящем параграфе мы найдем собственные значения и собственные функции оператора проекции углового момента на некоторое направление, которое мы будем называть осью z, и оператора квадрата углового момента.

Рассмотрение будем вести в сферических координатах. Напишем уравнение (7.3) для M_z, приняв во внимание (15.11):

$$-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = M_z\psi. \tag{19.1}$$

Решением этого уравнения будет функция

$$\psi = Ce^{i\,(M_z/\hbar)\,\varphi}. \tag{19.2}$$

Для того чтобы эта функция была однозначна, необходимо выполнение условия: $\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)$, т. е.

$$e^{i\,(M_z/\hbar)\,(\varphi+2\pi)} = e^{i\,(M_z/\hbar)\,\varphi}.$$

Это условие будет выполнено, если положить $M_z = m\hbar$, где m — целое положительное или отрицательное число либо нуль. Следовательно, M_z может при-

нимать только дискретные значения:

$$M_z = m\hbar \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots), \tag{19.3}$$

так что оператор $\hat{M}_z$ обладает дискретным спектром. По причинам, которые выяснятся в дальнейшем, m называется *магнитным квантовым числом*.

Подставив в (19.2) $M_z = m\hbar$, получим собственные функции оператора $\hat{M}_z$

$$\psi_m = Ce^{im\varphi}. \tag{19.4}$$

Осуществим нормировку этих функций на единицу. Квадрат модуля ψ_m равен $|C|^2$. Следовательно,

$$\langle\psi_m | \psi_m\rangle = \int_0^{2\pi} \psi_m^* \psi_m \, d\varphi = \int_0^{2\pi} |C|^2 \, d\varphi = 2\pi |C|^2.$$

Отсюда видно, что для того, чтобы функция (19.4) оказалась нормированной на единицу, нужно положить $C = (1/\sqrt{2\pi})\, e^{i\alpha}$. Опустив фазовый множитель $e^{i\alpha}$, получим для нормированных собственных функций выражение

$$\psi_m = (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi}. \tag{19.5}$$

Легко проверить, что функции (19.5) взаимно ортогональны, так что для них выполняется условие

$$\langle\psi_{m'} | \psi_{m''}\rangle = \int_0^{2\pi} \psi_{m'}^* \psi_{m''} \, d\varphi = \delta_{m'm''}. \tag{19.6}$$

Теперь обратимся к собственным значениям и собственным функциям оператора $\hat{\mathbf{M}}^2$. Подставив в уравнение (7.3) выражение (15.12) для оператора, получим

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right] = \mathbf{M}^2\psi.$$

Разделив это уравнение на $\hbar^2$ и перенеся все члены в одну сторону равенства, придем к дифференциальному уравнению сферических функций (см. формулу (II.1))

$$\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \alpha\psi = 0, \tag{19.7}$$

в котором параметр $\alpha = \mathbf{M}^2/\hbar^2$.

В Приложении II показано, что собственные значения параметра α равны

$$\alpha = \mathbf{M}^2/\hbar^2 = l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \ldots) \qquad (19.8)$$

(см. (II.37)), а собственными функциями являются сферические функции

$$Y_{lm} = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos\vartheta) \qquad (19.9)$$

(см. (II.35)).

Из условия (19.8) следует, что квадрат углового момента имеет дискретный спектр:

$$\mathbf{M}^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \ldots). \qquad (19.10)$$

Квантовое число l называется *азимутальным*. Каждому собственному значению квадрата момента (т. е. каждому значению l) отвечает $2l+1$ различных функций Y_{lm}, отличающихся значениями магнитного квантового числа m.

Функцию (19.9) можно представить в виде $C_\vartheta e^{im\varphi}$, где C_ϑ — коэффициент, зависящий только от ϑ. Отсюда легко заключить, что функции Y_{lm} удовлетворяют уравнению (19.1), т. е. являются одновременно собственными функциями оператора $\hat{M}_z$. Функции Y_{lm} отличны от нуля только при $|m| \leqslant l$ (см. текст, следующий за формулой (II. 28)). Следовательно, операторы $\hat{M}_z$ и $\hat{\mathbf{M}}^2$ имеют отличные от нуля собственные функции при

$$l = 0, 1, 2, \ldots; \qquad m = -l, -l+1, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, l-1, l. \qquad (19.11)$$

Азимутальное квантовое число l определяет по формуле (19.10) величину квадрата углового момента, а магнитное квантовое число m определяет по формуле (19.3) проекцию углового момента на ось z. Заметим, что отличных от (19.10) и (19.3) значений $\mathbf{M}^2$ и M_z не может быть ни при каких обстоятельствах. Следовательно, моменты макроскопических тел также подчиняются правилам (19.10) и (19.3). Правда, вследствие малости $\hbar$ дискретность моментов макроскопических тел практически не обнаруживается,

подобно тому как вследствие малости элементарного заряда e не обнаруживается дискретность макроскопических электрических зарядов.

В заключение приведем выражения нескольких первых функций Y_{lm}, определяемых формулой (II. 35):

$$\begin{aligned} Y_{00} &= 1/\sqrt{4\pi}, \\ Y_{10} &= \sqrt{3/4\pi}\cos\vartheta, \\ Y_{1,\pm 1} &= \mp\sqrt{3/8\pi}\sin\vartheta\, e^{\pm i\varphi}, \\ Y_{20} &= \sqrt{5/16\pi}\,(3\cos^2\vartheta - 1), \\ Y_{2,\pm 1} &= \mp\sqrt{15/8\pi}\sin\vartheta\cos\vartheta\, e^{\pm i\varphi}, \\ Y_{2,\pm 2} &= \sqrt{15/32\pi}\sin^2\vartheta\, e^{\pm i2\varphi}. \end{aligned} \quad (19.12)$$

§ 20. Четность

Четность есть сугубо квантовомеханическая величина, не имеющая классического аналога. Чтобы прийти к понятию четности, рассмотрим поведение пси-функции при инверсии координатных осей.

Инверсия заключается в изменении направления всех осей на обратные. Легко сообразить, что инверсия превращает правую систему координат в левую и, наоборот, левую в правую. В результате инверсии изменяются знаки всех координат и, следовательно, функция $\psi(x, y, z)$ переходит в $\psi(-x, -y, -z)$. Этот переход можно рассматривать как результат действия на пси-функцию оператора инверсии $\hat{P}$:

$$\psi(-x, -y, -z) = \hat{P}\psi(x, y, z). \quad (20.1)$$

Подействовав на соотношение (20.1) еще раз оператором $\hat{P}$, мы слева получим исходную функцию, т. е. придем к соотношению

$$\psi(x, y, z) = \hat{P}^2\psi(x, y, z),$$

из которого следует, что квадрат оператора $\hat{P}$ равен единице.

Для того чтобы определить собственные значения оператора инверсии, нужно решить уравнение

$$\hat{P}\psi(x, y, z) = P\psi(x, y, z). \quad (20.2)$$

Подействуем на это уравнение оператором инверсии:

$$\hat{P}^2\psi(x,\ y,\ z) = P\hat{P}\psi(x,\ y,\ z).$$

Приняв во внимание, что $\hat{P}^2 = 1$, а $\hat{P}\psi = P\psi$, получим

$$\psi(x,\ y,\ z) = P^2\psi(x,\ y,\ z),$$

откуда следует, что $P^2 = 1$, т. е. $P = \pm 1$.

Таким образом, собственные значения оператора инверсии равны $+1$ и -1. С учетом этого обстоятельства уравнение (20.2) можно записать в виде

$$\hat{P}\psi(x,\ y,\ z) = \pm\,\psi(x,\ y,\ z). \qquad (20.3)$$

Наконец, подставив полученное значение $\hat{P}\psi$ в (20.1), придем к соотношению

$$\psi(-x,\ -y,\ -z) = \pm\,\psi(x,\ y,\ z). \qquad (20.4)$$

Величина, изображаемая оператором $\hat{P}$, называется *четностью*. Полученный нами результат, выражаемый формулами (20.3) и (20.4), означает, что пси-функции состояний с определенным значением четности можно разделить на два класса: 1) функции ψ_+, не претерпевающие изменений при действии на них оператора инверсии, и 2) функции ψ_-, изменяющие при действии на них оператора инверсии знак на обратный.

Функции ψ_+ и ψ_- удовлетворяют соотношениям

$$\hat{P}\psi_+ = \psi_+, \quad \hat{P}\psi_- = -\psi_-. \qquad (20.5)$$

Состояния, отвечающие функциям ψ_+, называются *четными*, а отвечающие функциям ψ_- — *нечетными*. Четность состояния, описываемого функцией $\psi = c_1\psi_+ + c_2\psi_-$, будет неопределенной.

Определим четность состояния с азимутальным квантовым числом l. В сферических координатах операция инверсии означает замену ϑ на $\pi - \vartheta$ и φ на $\varphi + \pi$. Косинус ϑ при этом меняет знак. Изменение знака при $\cos\vartheta$ в формуле (II. 35) приводит к появлению множителя $(-1)^{l+|m|}$ ($P_l(-x) = (-1)^l P_l(x)$; см. (II. 21)). Кроме того, $e^{im\varphi}$ переходит в $e^{im(\varphi+\pi)} = (e^{i\pi})^m e^{im\varphi} = (-1)^m e^{im\varphi}$. Окончательно получаем, что при инверсии сферическая функция (19.9) умножается на $(-1)^{l+|m|+m} = (-1)^l$.

Таким образом, состояния с четными l имеют положительную четность, состояния же с нечетными l — отрицательную четность.

Кроме рассмотренной выше четности, которая определяется поведением при инверсии пси-функции, описывающей движение частиц, существует *внутренняя* (*собственная*) *четность* частиц[1]. Так, например, протон, нейтрон и электрон имеют положительную внутреннюю четность, а их античастицы — отрицательную внутреннюю четность, все пи-мезоны (π^+, π^-, π^0) имеют отрицательную внутреннюю четность и т. д.

Четность системы частиц определяется как произведение внутренних четностей частиц, входящих в систему, на четность пси-функции, описывающей движение частиц.

---

[1]) Подобно этому, кроме орбитального углового момента, частицы обладают внутренним (собственным) моментом — спином.

Глава IV

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ОТ ВРЕМЕНИ

§ 21. Производная оператора по времени

В классической механике нахождение производной физической величины по времени связано с рассмотрением значений величины в два близких момента времени. Однако в квантовой механике величина, имеющая в некоторый момент времени определенное значение, в следующий момент определенного значения уже не имеет. Действительно, как отмечалось в § 2, динамическая характеристика микрообъекта появляется лишь в результате измерения (так, для краткости мы называем взаимодействие микрообъекта с макроскопическим телом). Измерение же приводит к неконтролируемому изменению состояния микрообъекта. Поэтому измерения какой-либо величины, осуществляемые над одной и той же системой через равные промежутки времени, дадут результаты, которые не лягут на плавную кривую, а будут располагаться совершенно хаотическим образом.

Из сказанного выше вытекает, что в квантовой механике классическое понятие производной физической величины по времени теряет смысл. Однако это понятие можно применить к средним значениям физических величин. Определим производную по времени $\dot{Q}$ от величины Q как величину, среднее значение которой равно производной по времени от среднего значения величины Q. Аналитически это определение запишется следующим образом:

$$\left\langle \frac{dQ}{dt} \right\rangle = \frac{d}{dt}\langle q \rangle, \quad \text{или} \quad \langle \dot{q} \rangle = \frac{d}{dt}\langle q \rangle. \qquad (21.1)$$

Найдем выражение для оператора $\hat{\dot{Q}}$ (оператора производной по времени от величины Q), удовлетво-

ряющие условию (21.1). Согласно формуле (7.14)

$$\langle q\rangle=\int \psi^*\hat{Q}\psi\, dV, \tag{21.2}$$

$$\langle \dot{q}\rangle=\int \psi^*\hat{\dot{Q}}\psi\, dV. \tag{21.3}$$

Продифференцируем выражение (21.2) по времени, допуская, что как функция ψ, так и оператор $\hat{Q}$ могут явно зависеть от t:

$$\frac{d}{dt}\langle q\rangle=\frac{d}{dt}\int \psi^*\hat{Q}\psi\, dt.$$

Если бы время не входило явно в ψ и $\hat{Q}$, то интеграл в правой части был бы просто числом, производная которого по t равна нулю. Если же время входит явно в подынтегральную функцию, то оно играет роль параметра, по которому осуществляется дифференцирование. Следовательно,

$$\frac{d}{dt}\langle q\rangle=\int \frac{\partial\psi^*}{\partial t}\hat{Q}\psi\, dV+\int \psi^*\frac{\partial\hat{Q}}{\partial t}\psi\, dV+\int \psi^*\hat{Q}\frac{\partial\psi}{\partial t}dV. \tag{21.4}$$

Уравнение Шредингера (5.1) можно написать в виде

$$\hat{H}\psi=i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}, \tag{21.5}$$

откуда

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\psi. \tag{21.6}$$

Взяв выражение, комплексно сопряженное с (21.6), получим

$$\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=\frac{i}{\hbar}\hat{H}^*\psi^*. \tag{21.7}$$

Заменим в первом и третьем интегралах формулы (21.4) производные пси-функции по t их выражениями (21.6) и (21.7)

$$\frac{d}{dt}\langle q\rangle=\frac{i}{\hbar}\int (\hat{H}^*\psi^*)\hat{Q}\psi\, dV+\int \psi^*\frac{\partial\hat{Q}}{\partial t}\psi\, dV-$$
$$-\frac{i}{\hbar}\int \psi^*\hat{Q}(\hat{H}\psi)\, dV. \tag{21.8}$$

В силу эрмитовости оператор $\hat{H}$ удовлетворяет условию (8.13). Следовательно,

$$\int (\hat{H}^*\psi^*)\,\hat{Q}\psi\,dV = \int (\hat{Q}\psi)\,\hat{H}^*\psi^*\,dV = \int \psi^*\hat{H}\,(\hat{Q}\psi)\,dV$$

(второй интеграл получился просто путем перестановки сомножителей). Произведя такую замену в первом интеграле выражения (21.8) и объединив затем все три интеграла в один, получим

$$\frac{d}{dt}\langle q\rangle = \int \psi^*\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}\hat{Q} + \frac{\partial\hat{Q}}{\partial t} - \frac{i}{\hbar}\hat{Q}\hat{H}\right)\psi\,dV. \qquad (21.9)$$

Наконец, подставим выражения (21.3) и (21.9) в условие (21.1):

$$\int \psi^*\hat{\dot{Q}}\psi\,dV = \int \psi^*\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}\hat{Q} + \frac{\partial\hat{Q}}{\partial t} - \frac{i}{\hbar}\hat{Q}\hat{H}\right)\psi\,dV.$$

Отсюда следует, что

$$\hat{\dot{Q}} = \frac{\partial\hat{Q}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{Q} - \hat{Q}\hat{H}) = \frac{\partial\hat{Q}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\hat{H},\,\hat{Q}], \qquad (21.10)$$

где $[\hat{H},\,\hat{Q}]$ есть коммутатор операторов $\hat{H}$ и $\hat{Q}$ (см. формулу (10.22)).

Из (21.10) следует, что если оператор $\hat{Q}$ не зависит явно от времени и, кроме того, коммутирует с гамильтонианом, то $\hat{\dot{Q}} = 0$ и, следовательно, среднее значение величины Q остается постоянным: $\langle q\rangle =$ $=$ const (чтобы в этом убедиться, нужно рассмотреть формулы (21.3) и (21.1)). Величины, обладающие таким свойством, называются сохраняющимися.

В § 31 тома 1 для производной по времени от функции $f(q_k, p_k, t)$ канонических переменных q_k, p_k и времени t было получено выражение (см. т. 1, формулу (31.5))

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{H,\,f\}, \qquad (21.11)$$

где

$$\{H,\,f\} = \sum_k\left(\frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial f}{\partial q_k} - \frac{\partial f}{\partial p_k}\frac{\partial H}{\partial q_k}\right)$$

— так называемые скобки Пуассона для функций f и H (H — функция Гамильтона).

Формулы (21.10) и (21.11) сходны по форме. По этой причине выражение

$$\{\hat{H},\ \hat{Q}\} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H},\ \hat{Q}] = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}\hat{Q} - \hat{Q}\hat{H}] \qquad (21.12)$$

называют *квантовыми скобками Пуассона.*

Найдем выражение для оператора скорости частицы, ограничившись для простоты случаем одного измерения. Согласно (21.10)

$$\hat{v}_x = \hat{\dot{x}} = \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}(\hat{H}x - x\hat{H}) = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}x - x\hat{H})$$

(напомним, что $\hat{x} = x$). Подстановка выражения для $\hat{H}$ приводит к формуле

$$\hat{\dot{x}} = \frac{i}{\hbar}\left\{\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)\right]x - x\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)\right]\right\}.$$

Элементарные вычисления дают, что

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}(x\psi) - x\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = 2\frac{\partial\psi}{\partial x}.$$

Следовательно,

$$\hat{\dot{x}} = \frac{i}{\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\right)2\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{i\hbar}{m_0}\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hat{p}_x}{m_0}.$$

Итак,

$$\hat{v}_x = \hat{\dot{x}} = \frac{\hat{p}_x}{m_0}. \qquad (21.13)$$

В трехмерном случае

$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m_0}. \qquad (21.14)$$

Мы видим, что соотношение между операторами скорости и импульса имеет такой же вид, как соотношение между самими этими величинами в классической механике.

Теперь можно найти оператор ускорения частицы, Согласно (21.10) и (21.13)

$$\hat{\ddot{x}} = \frac{\partial\hat{\dot{x}}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{\dot{x}} - \hat{\dot{x}}\hat{H}) = \frac{i}{\hbar m_0}(\hat{H}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{H}) =$$

$$= \frac{i}{\hbar m_0}\left\{\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)\right]\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) - \right.$$

$$\left. - \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)\right]\right\} =$$

$$= \frac{i}{\hbar m_0}\left\{U(x)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) - \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)U(x)\right\} = -\frac{1}{m_0}\frac{\partial U}{\partial x}.$$

Таким образом,

$$\hat{\ddot{x}} = -\frac{1}{m_0}\frac{\partial U}{\partial x} \tag{21.15}$$

или в трехмерном случае

$$\hat{\dot{\mathbf{v}}} = -\frac{1}{m_0}\nabla U. \tag{21.16}$$

Полученное нами операторное уравнение совпадает по форме с уравнением второго закона Ньютона в классической механике.

§ 22. Зависимость от времени матричных элементов

В случае стационарных состояний зависимость пси-функции от времени определяется экспоненциальным множителем (см. формулу (5.6)):

$$\psi_n(x,\ y,\ z,\ t) = \varphi_n(x,\ y,\ z)\,e^{-i\,(E_n/\hbar)\,t}.$$

Подставим эту функцию в выражение (9.9), определяющее матричные элементы величины Q:

$$Q_{mn}(t) = \int \varphi_m^* e^{i\,(E_m/\hbar)\,t}\,\hat{Q}\varphi_n e^{-i\,(E_n/\hbar)t}\;dV.$$

Если оператор $\hat{Q}$ не содержит производной по времени, экспоненту можно вынести из-под знака оператора. В результате

$$Q_{mn}\,(t) = e^{i\,[(E_m-E_n)/\hbar]\,t}\int \varphi_m^*\hat{Q}\varphi_n\,dV = e^{i\omega_{mn}t}Q_{mn},$$

где

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \tag{22.1}$$

есть величина, называемая *частотой перехода* между состояниями m и n, а

$$Q_{mn} = \int \varphi_m^*\hat{Q}\varphi_n\,dV \tag{22.2}$$

— не зависящий от времени матричный элемент. В случае, когда зависимость матричных элементов от времени является несущественной, рассматриваются лишь матрицы с элементами (22.2). В частности, так мы поступали в § 9, причем обозначали функцию $\varphi_n(x, y, z)$ буквой ψ.

Итак,

$$Q_{mn}(t) = e^{i\omega_{mn}t} Q_{mn}. \qquad (22.3)$$

Напишем выражение (9.25) для среднего значения величины Q:

$$\langle q \rangle = \sum_{m,\,n} c_m^* Q_{mn}(t)\, c_n \qquad (22.4)$$

(коэффициенты c_m^* и c_n определяют ψ^* и ψ состояния, для которого вычисляется $\langle q \rangle$).

Среднее значение величины $\dot{Q}$ в том же состоянии определяется выражением (22.4), в котором Q нужно заменить на $\dot{Q}$:

$$\langle \dot{q} \rangle = \sum_{m,\,n} c_m^* (\dot{Q})_{mn}(t)\, c_n, \qquad (22.5)$$

причем так же, как для Q,

$$(\dot{Q})_{mn}(t) = e^{i\omega_{mn}t} (\dot{Q})_{mn} \qquad (22.6)$$

(см. (22.3)).

Продифференцируем выражение (22.4) по t, помня, что c_m^* и c_n суть числа:

$$\frac{d}{dt} \langle q \rangle = \sum_{m,\,n} c_m^* \left[\frac{d}{dt} Q_{mn}(t) \right] c_n. \qquad (22.7)$$

В предыдущем параграфе мы определили производную физической величины с помощью соотношения (21.1), т. е. положив равными величины (22.5) и (22.7). Следовательно, должно выполняться равенство

$$(\dot{Q}_{mn})(t) = \frac{d}{dt} Q_{mn}(t). \qquad (22.8)$$

Слева стоит матричный элемент величины $\dot{Q}$, справа — производная матричного элемента величины Q.

Приняв во внимание формулу (22.3), найдем, что

$$(\dot{Q})_{mn}(t) = i\omega_{mn} e^{i\omega_{mn}t} Q_{mn} = i\omega_{mn} Q_{mn}(t).$$

Наконец, подставив в левую часть полученного соотношения выражение (22.6) для $(\dot{Q})_{mn}(t)$ и сократив с обеих сторон временной множитель, придем к формуле

$$(\dot{Q})_{mn} = i\omega_{mn} Q_{mn}. \qquad (22.9)$$

Применив дважды соотношение (21.1), можно написать, что

$$\langle\ddot{q}\rangle = \frac{d}{dt}\langle\dot{q}\rangle = \frac{d}{dt}\left(\frac{d}{dt}\langle q\rangle\right) = \frac{d^2}{dt^2}\langle q\rangle. \qquad (22.10)$$

Двукратное дифференцирование выражения (22.4) с учетом (22.3) дает.

$$\frac{d^2}{dt^2}\langle q\rangle = \sum_{m,n} c_m^*\left[\frac{d^2}{dt^2}Q_{mn}(t)\right]c_n = \sum_{m,n} c_m^*\left[-\omega_{mn}^2 Q_{mn}(t)\right]c_n. \qquad (22.11)$$

Вместе с тем

$$\langle\ddot{q}\rangle = \sum_{m,n} c_m^*(\ddot{Q})_{mn}(t)\,c_n \qquad (22.12)$$

(ср. с (22.4) и (22.5)).

Согласно (22.10) выражения (22.11) и (22.12) равны друг другу. Следовательно,

$$(\ddot{Q})_{mn}(t) = -\omega_{mn}^2 Q_{mn}(t) \qquad (22.13)$$

или, после сокращения на временной множитель,

$$(\ddot{Q})_{mn} = -\omega_{mn}^2 Q_{mn}. \qquad (22.14)$$

Формулы (22.9) и (22.14) дают возможность, зная матрицу величины Q, найти матрицы величин $\dot{Q}$ и $\ddot{Q}$. Напомним, что все выкладки произведены в предположении, что состояние, в котором определялись $\langle q\rangle$, $\langle\dot{q}\rangle$ и $\langle\ddot{q}\rangle$, стационарно.

Глава V

ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В РАЗЛИЧНЫХ СИЛОВЫХ ПОЛЯХ

§ 23. Частица в центральном поле сил

Потенциальная энергия частицы, находящейся в центрально-симметричном силовом поле, зависит только от расстояния частицы от силового центра: $U = U(r)$. Следовательно, гамильтониан частицы имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 + U(r). \tag{23.1}$$

Чтобы не путать массу частицы с магнитным квантовым числом m, мы обозначили эту массу m_0.

Вследствие центральной симметрии силового поля целесообразно решать задачу в сферических координатах. Выражение оператора Лапласа ∇^2 в сферических координатах найдено в Приложении XI тома 1 (см. формулу (XI. 88)). Подставив это выражение в (23.1), получим

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} + U(r). \tag{23.2}$$

Сравнение с выражением (15.12) показывает, что второй и третий члены в фигурных скобках тождественны с оператором квадрата углового момента $\hat{\mathbf{M}}^2$, деленным на $-\hbar^2 r^2$. Поэтому гамильтониан (23.2) можно представить следующим образом:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0 r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{\mathbf{M}}^2}{2m_0 r^2} + U(r). \tag{23.3}$$

Легко убедиться в том, что оператор (23.3) коммутирует как с оператором $\hat{\mathbf{M}}^2$, так и с оператором $\hat{M}_z$.

Действительно, сумма первого и последнего членов выражения (23.3) представляет собой оператор $\hat{Q}(r, \partial/\partial r)$, который содержит только r и $\partial/\partial r$ и не содержит ни углов ϑ, φ, ни производных по углам. Таким образом, можно написать, что

$$\hat{H} = \hat{Q}\left(r, \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{2m_0 r^2}\hat{\mathbf{M}}^2.$$

Оператор $\hat{\mathbf{M}}^2$ содержит только угол ϑ и производные по углам ϑ и φ. Поэтому $\hat{\mathbf{M}}^2$ коммутирует с $\hat{Q}(r, \partial/\partial r)$ и не действует на множитель $1/r^2$. Отсюда и вытекает, что $\hat{\mathbf{M}}^2$ коммутирует с оператором (23.3).

Оператор $\hat{M}_z$ содержит только производную по углу φ (см. (15.11)). Поэтому он коммутирует с оператором $\hat{Q}(r, \partial/\partial r)$ и не действует на множитель $1/r^2$. Кроме того, известно, что $\hat{M}_z$ коммутирует с оператором $\hat{\mathbf{M}}^2$ (см. формулу (16.14)). Из этого вытекает, что $\hat{M}_z$ также коммутирует с оператором (23.3).

Итак, операторы $\hat{\mathbf{M}}^2$ и $\hat{M}_z$ коммутируют с оператором $\hat{H}$ частицы, находящейся в поле центральных сил. Отсюда следует (см. § 10), что такая частица может обладать одновременно определенными значениями и энергии, и квадрата углового момента, и проекции этого момента на выделенное направление z. Согласно формулам (19.3), (19.10) и (19.11) квадрат и проекция углового момента могут иметь значения

$$\mathbf{M}^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \ldots), \tag{23.4}$$

$$M_z = m\hbar \quad (m = -l, -l+1, \ldots \\ \ldots, -1, 0, +1, \ldots, l-1, l). \tag{23.5}$$

Чтобы найти значения энергии частицы, нужно решить уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0 r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{2m_0 r^2}\hat{\mathbf{M}}^2\psi + U(r)\psi = E\psi \tag{23.6}$$

(см. (7.3) и (23.3)). Попробуем искать решение этого уравнения в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от r, другая — только от углов ϑ и φ:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\cdot Y(\vartheta, \varphi). \tag{23.7}$$

Подстановка выражения (23.7) в уравнение (23.6) приводит к соотношению

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0r^2}Y\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{1}{2m_0r^2}R\hat{\mathbf{M}}^2Y+U(r)RY=ERY.$$

Мы написали знак полной производной по r, поскольку функция R зависит только от r. Напомним, что оператор $\hat{\mathbf{M}}^2$ не содержит дифференцирования по r.

Умножив полученное соотношение на r^2/RY, приведем его к виду

$$\frac{\hbar^2}{2m_0R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+r^2[E-U(r)]=\frac{1}{2m_0Y}\hat{\mathbf{M}}^2Y. \qquad (23.8)$$

Мы видим, что подстановка (23.7) привела к разделению переменных: в левой части соотношения (23.8) содержится только переменная r, в правой части — только переменные ϑ и φ. Соотношение (23.8) должно выполняться при произвольных значениях переменных r, ϑ, φ. Это возможно только в том случае, если правая и левая части соотношения порознь равны одной и той же постоянной величине C. Следовательно, вместо уравнения (23.8) можно написать два уравнения:

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+r^2[E-U(r)]R-CR=0, \qquad (23.9)$$

$$\hat{\mathbf{M}}^2Y=2m_0CY. \qquad (23.10)$$

Уравнение (23.10) принадлежит к типу (7.3). Его решениями являются собственные функции оператора $\hat{\mathbf{M}}^2$, т. е. сферические функции $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ (см. (19.9)), а собственными значениями — величины (19.10). Поэтому константа C должна удовлетворять условию

$$2m_0C=\hbar^2l(l+1) \qquad (l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots),$$

откуда

$$C=(\hbar^2/2m_0)\,l(l+1) \qquad (l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots). \qquad (23.11)$$

Таким образом, угловая часть пси-функции (23.7) совпадает с собственными функциями квадрата углового момента.

В соответствии со свойствами решения уравнения (23.10) нас будут интересовать только те решения уравнения (23.9), которые получаются при значениях C, определяемых формулой (23.11). Поэтому

перепишем уравнение (23.9), заменив в нем C величиной (23.11),

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+r^2[E-U(r)]R-\frac{\hbar^2}{2m_0}l(l+1)R=0.$$

Преобразуем это уравнение, продифференцировав по r выражение, стоящее в круглых скобках, и разделив все уравнение на $\hbar^2/2m_0$. В результате получим следующее дифференциальное уравнение для $R(r)$:

$$r^2\frac{d^2R}{dr^2}+2r\frac{dR}{dr}+\frac{2m_0r^2}{\hbar^2}[E-U(r)]R-l(l+1)R=0. \tag{23.12}$$

Для того чтобы решить это уравнение, надо задать вид функции $U(r)$. Таким образом, радиальная часть пси-функции (23.7) определяется характером силового поля. Угловая же часть пси-функции от вида $U(r)$ не зависит. Она определяется значениями квантовых чисел l и m, т. е. величиной углового момента и его проекции на ось z.

Решив уравнение (23.12), можно найти собственные значения энергии E и соответствующие им функции R. Эти функции зависят от квантового числа l и, следовательно, должны быть записаны в виде $R_l(r)$. Таким образом, решение уравнения (23.6) имеет вид

$$\psi(r,\vartheta,\varphi)=R_l(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi). \tag{23.13}$$

Самым общим решением уравнения (23.6) будет суперпозиция функций вида (23.13)

$$\psi(r,\vartheta,\varphi)=\sum_{l,m}C_{lm}R_l(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi). \tag{23.14}$$

Уравнение (23.12) не содержит квантового числа m. Следовательно, значения E не зависят от m. Это означает, что состояния с различными значениями m (всего таких значений $2l+1$) обладают одинаковой энергией. Подобное явление называется *вырождением*. Таким образом, для частицы в центральном поле сил имеет место вырождение по квантовому числу m, причем кратность вырождения равна $2l+1$.

Вырождение по m обусловлено сферической симметрией силового поля. В силу этой симметрии энер-

гия не зависит от ориентации углового момента в пространстве, т. е. от величины его проекции на произвольно выбранное направление.

Состояния с различными значениями углового момента (т. е. с различными значениями квантового числа l) принято обозначать буквами латинского алфавита:

значение l	0 1 2 3 4 5 6 7 ...,
символ состояния	*s p d f g h i k* ...

Выясним, как ведет себя радиальная функция $R_l(r)$ вблизи начала координат и на очень больших расстояниях от силового центра. Это удобнее сделать, представив функцию в виде

$$R_l(r) = \frac{1}{r}\chi(r) \tag{23.15}$$

(чтобы не усложнять обозначений, мы не будем писать индекс l при χ). Подстановка выражения (23.15) в (23.12) приводит к следующему уравнению для $\chi(r)$:

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \left[\frac{2m_0}{\hbar^2}(E - U) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi = 0. \tag{23.16}$$

Полученное уравнение проще уравнения (23.12). Этим оправдывается представление радиальной функции в виде (23.15).

Отметим, что уравнение (23.16) формально совпадает с уравнением Шредингера для одномерного движения частицы в силовом поле:

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{l(l+1)}{r^2}, \tag{23.17}$$

причем член

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{l(l+1)}{r^2} = \frac{M_l^2}{2m_0 r^2}$$

можно назвать *центробежной энергией*.

Выясним сначала вид радиальной функции при очень малых r. Предположим, что потенциальная энергия вблизи начала координат ведет себя так, что

$$\lim_{r\to 0} U(r) r^2 = 0. \tag{23.18}$$

Это условие, в частности, выполняется для частицы, находящейся в кулоновском поле, т. е. в поле вида $U = \alpha/r$.

Из (23.18) следует, что $U(r)$ растет при $r \to 0$ медленнее, чем $1/r^2$. Поэтому в уравнении (23.16) можно пренебречь слагаемым $2m_0(E-U)/\hbar^2$ по сравнению со слагаемым $l(l+1)/r^2$. Таким образом, при малых r функция $\chi(r)$ является решением уравнения

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\chi = 0. \qquad (23.19)$$

То обстоятельство, что коэффициенты уравнения пропорциональны 1 и $1/r^2$, наводит на мысль попробовать искать решение в виде: $\chi = Cr^s$, где C — константа, а s — целое число. Подстановка этого выражения в уравнение (23.19) приводит к квадратному уравнению для s:

$$s(s-1) = l(l+1).$$

Корнями этого уравнения будут

$$s = l+1 \quad \text{и} \quad s = -l.$$

Второй корень не годится, так как при $s = -l$ получается, что $R \sim r^{-(l+1)}$ и, следовательно, при любом l функция R обращалась бы в бесконечность при $r = 0$ (напомним, что $l \geqslant 0$). Таким образом, вблизи начала координат $\chi \sim r^{l+1}$ и радиальная функция определяется формулой

$$R(r) = Cr^l. \qquad (23.20)$$

Теперь установим вид радиальной функции при очень больших r. Если, как это обычно бывает, значение потенциальной энергии на бесконечности принять равным нулю, то

$$\lim_{r\to\infty} U(r) = 0. \qquad (23.21)$$

Поэтому при больших r слагаемым $-2m_0U\chi/\hbar^2$ в уравнении (23.16), равно как и слагаемым $l(l+1)\times \times\chi/r^2$, можно пренебречь по сравнению с $2m_0E\chi/\hbar^2$. Тогда уравнение упростится следующим образом:

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + k^2\chi = 0, \qquad (23.22)$$

где

$$k^2 = 2m_0E/\hbar^2. \qquad (23.23)$$

Общее решение этого уравнения имеет вид

$$\chi = A_1 e^{ikr} + A_2 e^{-ikr}. \tag{23.24}$$

Соответственно асимптотическое (при $r \to \infty$) выражение для $R(r)$ определяется формулой

$$R_l(r) = A_1 \frac{e^{ikr}}{r} + A_2 \frac{e^{-ikr}}{r}. \tag{23.25}$$

В случае, когда энергия E положительна, параметр k будет вещественным. Поэтому (23.25) представляет собой суперпозицию расходящейся и сходящейся сферических волн. Если потребовать, чтобы $R_l(r)$ была вещественной, функцию (23.25) для $E > 0$ можно записать в виде

$$R_l(r) = \frac{a_l \sin(kr + \beta_l)}{r}. \tag{23.26}$$

Итак, при очень малых r асимптотическое выражение радиальной функции определяется формулой (23.20), а при очень больших r и $E > 0$ — формулой (23.26). Отметим, что эти асимптотические выражения не зависят от вида функции $U(r)$. Необходимо лишь, чтобы эта функция удовлетворяла условиям (23.18) и (23.21).

Асимптотический вид функции $R(r)$ при очень больших r и $E < 0$ будет рассмотрен в следующем параграфе.

§ 24. Электрон в кулоновском поле. Атом водорода

Кулоновское поле является центральным. Поэтому все результаты предыдущего параграфа относятся и к данной задаче. Ограничившись рассмотрением случая притяжения, представим потенциальную энергию электрона в виде

$$U = -\frac{Ze^2}{r}, \tag{24.1}$$

где e — элементарный заряд, Z — целое число. При $Z = 1$ выражение (24.1) представляет собой потенциальную энергию электрона в атоме водорода, при $Z > 1$ — потенциальную энергию электрона в водородо-

подобном ионе. Отметим, что функция (24.1) удовлетворяет условиям (23.18) и (23.21).

Подстановка функции (24.1) в (23.12) приводит к уравнению

$$r^2 \frac{d^2R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left[E + \frac{Ze^2}{r}\right] R - l(l+1) R = 0 \tag{24.2}$$

(m_e — масса электрона). Чтобы избавиться в этом уравнении от громоздких коэффициентов, принято переходить к так называемым *атомным единицам* физических величин.

В атомных единицах полагают $m_e = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$. В качестве единиц других величин принимаются комбинации m_e, e и $\hbar$, имеющие соответствующие размерности. Так, единицей длины служит величина

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0{,}529 \text{Å}, \tag{24.3}$$

совпадающая с *боровским радиусом* (радиусом первой боровской орбиты). За единицу энергии принимается

$$E_0 = \frac{m_e e^4}{\hbar^2} = \frac{e^2}{r_0} = 27{,}2 \text{ эВ} = 2 \text{ ридберга}^{1)}. \tag{24.4}$$

Единица времени равна

$$t_0 = \frac{\hbar^3}{m_e e^4} = 2{,}42 \cdot 10^{-17} \text{ с} \tag{24.5}$$

и т. д.

Осуществим в уравнении (24.2) следующие подстановки:

$$r = r_0\rho = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}\rho, \quad E = E_0\varepsilon = \frac{m_e e^4}{\hbar^2}\varepsilon. \tag{24.6}$$

При этом примем во внимание, что, как следует из (24.6), $r(\partial/\partial r) = \rho(\partial/\partial\rho)$ и $r^2(\partial^2/\partial r^2) = \rho^2(\partial^2/\partial\rho^2)$. В результате подстановок получим

$$\rho^2 \frac{d^2R}{d\rho^2} + 2\rho \frac{dR}{d\rho} + \frac{2m_e r_0^2\rho^2}{\hbar^2}\left[E_0\varepsilon + \frac{Ze^2}{r_0\rho}\right] R - l(l+1) R = 0.$$

[1]) Ридбергом называется единица энергии, равная энергии основного состояния атома водорода, взятой с обратным знаком.

Учтя значения r_0 и E_0 и разделив уравнение на ρ^2, получим окончательно

$$\frac{d^2R}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho}+\left[2\varepsilon+\frac{2Z}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R=0. \quad (24.7)$$

Напомним, что ρ — расстояние электрона от силового центра, измеренное в единицах (24.3), ε — энергия электрона, измеренная в единицах (24.4).

Заметим, что, положив в уравнении (24.2) m_e, e и $\hbar$ равными единице, а также заменив r на ρ и E — на ε, мы также пришли бы к уравнению (24.7).

В предыдущем параграфе было установлено, что при очень малых r радиальная функция пропорциональна r^l (см. (23.20)). Соответственно

$$R(\rho)\sim\rho^l \quad \text{при} \quad \rho\to 0. \quad (24.8)$$

При очень больших ρ в уравнении (24.7) можно опустить все члены, в которых стоит в знаменателе ρ или ρ^2 ($dR/d\rho$ в силу стандартных условий должна быть конечной; см. конец § 6). Тогда уравнение (24.7) упрощается следующим образом:

$$\frac{d^2R}{d\rho^2}+2\varepsilon R=0. \quad (24.9)$$

Это хорошо известное уравнение. Его решение зависит от знака энергии ε. В § 11 первого тома было выяснено, что при $\varepsilon>0$ движение частицы в поле центральных сил притяжения оказывается инфинитным, а при $\varepsilon<0$ — финитным. Такое же соотношение имеет место и в квантовой механике. Мы будем интересоваться только связанными состояниями электрона, т. е. финитным движением. Поэтому рассмотрим случай, когда $\varepsilon<0$. Введем обозначение:

$$\alpha^2=-2\varepsilon>0. \quad (24.10)$$

Тогда уравнение (24.9) запишется так:

$$\frac{d^2R}{d\rho^2}-\alpha^2R=0.$$

Общее решение такого уравнения имеет вид

$$R(\rho)=Ae^{-\alpha\rho}+Be^{\alpha\rho}.$$

Чтобы удовлетворить стандартным условиям (R должна быть всюду конечной), нужно положить

$B=0$. Таким образом, поведение $R(\rho)$ на очень больших расстояниях от силового центра передается функцией

$$R(\rho)=Ae^{-\alpha\rho}. \tag{24.11}$$

Функция

$$R(\rho)=e^{-\alpha\rho}\rho^{l}\sum_{k=0}a_k\rho^k \tag{24.12}$$

будет вести себя нужным образом как при $\rho\to 0$ (из-за множителя ρ^l), так и при $\rho\to\infty$ (из-за множителя $e^{-\alpha\rho}$). Поэтому будем искать решение уравнения (24.7) в виде (24.12). Число слагаемых суммы пока оставим неопределенным. Запишем выражение (24.12) следующим образом:

$$R(\rho)=e^{-\alpha\rho}\sum_{k=0}a_k\rho^{k+l}. \tag{24.13}$$

Дифференцирование этой функции по ρ дает

$$\frac{dR}{d\rho}=-\alpha e^{-\alpha\rho}\sum_{k=0}a_k\rho^{k+l}+e^{-\alpha\rho}\sum_{k=0}a_k(k+l)\rho^{k+l-1}. \tag{24.14}$$

Повторное дифференцирование приводит к выражению

$$\frac{d^2R}{d\rho^2}=\alpha^2e^{-\alpha\rho}\sum_{k=0}a_k\rho^{k+l}-2\alpha e^{-\alpha\rho}\sum_{k=0}a_k(k+l)\rho^{k+l-1}+ \\ +e^{-\alpha\rho}\sum_{k=0}a_k(k+l)(k+l-1)\rho^{k+l-2}. \tag{24.15}$$

Подстановка выражений (24.13)—(24.15) в уравнение (24.7) дает после объединения аналогичных сумм (напомним, что, согласно (24.10), $\alpha^2+2\varepsilon=0$) следующее соотношение:

$$e^{-\alpha\rho}\Big\{\sum_{k=0}2[Z-\alpha(k+l+1)]a_k\rho^{k+l-1}+ \\ +\sum_{k=0}[(k+l+1)(k+l)-l(l+1)]a_k\rho^{k+l-2}\Big\}=0.$$

Для того чтобы полученное соотношение выполнялось при любых значениях ρ, необходимо равенство нулю коэффициентов при всех степенях ρ. Одинаковая

степень ρ получается, если в первой сумме взять член с номером k, а во второй сумме — член с номером $k+1$. Следовательно, при любом k должно соблюдаться условие

$$2[Z-\alpha(k+l+1)]a_k + \\ +[(k+l+2)(k+l+1)-l(l+1)]a_{k+1}=0.$$

Отсюда получается рекуррентная формула для коэффициентов a_k

$$a_{k+1}=\frac{2[\alpha(k+l+1)-Z]}{(k+l+2)(k+l+1)-l(l+1)}a_k. \quad (24.16)$$

С помощью этой формулы по известному значению a_0 можно вычислить a_1, затем a_2 и т. д. Значение a_0 определяется из условия нормировки пси-функции. Заметим, что каждому значению α (т. е. энергии) соответствует свой набор коэффициентов a_k.

При больших k можно пренебречь Z в числителе и $l(l+1)$ в знаменателе формулы (24.16). Тогда рекуррентное соотношение приобретает вид

$$a_{k+1}=\frac{2\alpha}{k+l+2}a_k. \quad (24.17)$$

Хотя соотношение (24.17) получено для больших значений k, распространим его и на малые значения. При этом мы не внесем существенной ошибки в значения функции (24.12) при больших ρ, так как при $\rho \gg 1$ первые члены ряда вносят пренебрежимо малый вклад. Вычисляя последовательно коэффициенты по формуле (24.17), получим следующие значения:

$$a_1=\frac{2\alpha}{l+2}a_0=\frac{2\alpha}{1+l+1}a_0,$$

$$a_2=\frac{2\alpha}{1+l+2}a_1=\frac{(2\alpha)^2}{(1+l+1)(2+l+1)}a_0,$$

. . . .

$$a_k=\frac{(2\alpha)^k}{(1+l+1)(2+l+1)\dots(k+l+1)}a_0= \\ =\frac{(l+1)!}{(2\alpha)^{l+1}}\frac{(2\alpha)^{k+l+1}}{(k+l+1)!}a_0,$$

. . . .

Таким образом, при больших ρ с большой степенью точности

$$\sum_{k=0} a_k\rho^k \approx \frac{(l+1)!}{(2\alpha)^{l+1}} \sum_{k=0} \frac{(2\alpha)^{k+l+1}}{(k+l+1)!}\rho^k =$$

$$= \frac{(l+1)!}{(2\alpha)^{l+1}}\rho^{-(l+1)} \sum_{k=0} \frac{(2\alpha)^{k+l+1}}{(k+l+1)!}\rho^{k+l+1}.$$

Введем обозначение: $s = k + l + 1$. Тогда

$$\sum_{k=0} a_k\rho^k \approx \frac{(l+1)!}{(2\alpha)^{l+1}}\rho^{-(l+1)} \sum_{s=l+1} \frac{(2\alpha)^s}{s!}\rho^s. \quad (24.18)$$

Ряд Маклорена для функции $e^{2\alpha\rho}$ имеет вид

$$e^{2\alpha\rho} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(2\alpha)^s}{s!}\rho^s.$$

По сравнению с этим рядом в сумме (24.18) не хватает первых $l+1$ слагаемых, не играющих заметной роли при больших ρ. Поэтому с точностью до постоянного множителя $(l+1)!/(2\alpha)^{l+1}$ можно написать, что

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k\rho^k \sim \rho^{-(l+1)}e^{2\alpha\rho}.$$

Подстановка этого выражения в формулу (24.12) дает, что

$$R(\rho) \sim e^{-\alpha\rho}\rho^l\rho^{-(l+1)}e^{2\alpha\rho} = \rho^{-1}e^{\alpha\rho}.$$

Эта функция при $\rho \to \infty$ обращается в бесконечность. Отсюда можно сделать следующий вывод: если бы число слагаемых в сумме, входящей в выражение (24.12), было бесконечным, функция $R(\rho)$ не удовлетворяла бы требованию конечности на любом расстоянии от силового центра. Таким образом, $R(\rho)$ будет удовлетворять стандартным условиям только в том случае, если ряд $\sum a_k\rho^k$ оборвется на некотором члене с номером n_r. Для этого нужно, чтобы коэффициент a_k с номером $n_r + 1$ оказался равным нулю. Тогда в силу рекуррентного соотношения (24.16) все последующие коэффициенты также будут нулями.

Итак, допустим, что $a_{n_r} \neq 0$, а $a_{n_r+1} = 0$. Это получится в случае, если при $k = n_r$ числитель в формуле (24.16) обращается в нуль. Аналитически это условие запишется следующим образом:

$$\alpha (n_r + l + 1) - Z = 0. \qquad (24.19)$$

Вспомнив, что константа α связана с энергией состояния соотношением $\alpha^2 = -\varepsilon$ (см. (24.10)), получим те значения энергии, при которых пси-функция удовлетворяет стандартным условиям. Эти значения равны

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2}{2n^2}, \qquad (24.20)$$

где n — целое число, определяемое соотношением

$$n = n_r + l + 1. \qquad (24.21)$$

Его называют *главным квантовым числом*. Число n_r называется *радиальным квантовым числом*. Поскольку n_r не может быть отрицательным, должно выполняться условие

$$n \geqslant l + 1.$$

Отсюда вытекает, что максимально возможное значение азимутального квантового числа l при заданном n равно $n - 1$, т. е. что

$$l \leqslant n - 1. \qquad (24.22)$$

Формула (24.20) определяет энергию электрона в атомных единицах. Чтобы выразить энергию в эргах, нужно умножить ε_n на $E_0 = m_e e^4/\hbar^2$ (см. (24.4) и (24.6)). В итоге получим значение

$$E_n = -\frac{m_e e^4 Z^2/\hbar^2}{2n^2}, \qquad (24.23)$$

совпадающее со значением, полученным Бором в его теории водородного атома.

Энергия частицы, находящейся в кулоновском поле, оказалась зависящей только от главного квантового числа n. Следовательно, в кулоновском поле имеет место вырождение не только по m, но и по l. Вырождение по l присуще только кулоновскому полю, вырождение же по m наблюдается, как мы

установили в предыдущем параграфе, в сферически симметричном поле любого вида (с любой зависимостью от r). Чем больше поле отличается от кулоновского, тем больше отличаются энергии состояний с различными значениями l (при одинаковых n).

Согласно формулам (24.19) и (24.21) параметр α может иметь дискретные значения

$$\alpha_n = Z/n \quad (n = 1, 2, \ldots). \tag{24.24}$$

Подставим это значение в выражение (24.12). Кроме того, учтем, что, начиная с $k = n_r + 1 = n - l$, все коэффициенты a_k являются нулями. В итоге получим для радиальной части пси-функции следующее выражение:

$$R_{nl}(\rho) = e^{-Z\rho/n}\rho^l \sum_{k=0}^{n-l-1} a_k\rho^k \tag{24.25}$$

(мы поставили при R индексы n и l, поскольку выражение для этой функции определяется значениями этих квантовых чисел). Коэффициенты a_k в формуле (24.25) можно вычислить по рекуррентной формуле:

$$a_{k+1} = \frac{2Z}{n} \cdot \frac{(k + l + 1 - n)}{(k + l + 2)(k + l + 1) - l(l + 1)} a_k. \tag{24.26}$$

Эту формулу мы получили, подставив в выражение (24.16) значение (24.24) для α.

Отметим, что полиномы с коэффициентами, удовлетворяющими формуле (24.26), совпадают с точностью до постоянного множителя с так называемыми *полиномами Лагерра*. Подробно на этом мы останавливаться не будем.

Полная пси-функция водородоподобного атома имеет вид

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(\rho) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \tag{24.27}$$

Найдем R_{nl} для основного состояния (т. е. состояния с наименьшей возможной энергией). В этом состоянии $n = 1$, $l = 0$ (см. (24.22)), $n - l - 1 = 0$, так что сумма содержит только одно слагаемое, отвечающее $k = 0$. Следовательно,

$$R_{10}(\rho) = a_0 e^{-Z\rho}. \tag{24.28}$$

Для $n=2$, $l=0$ формулы (24.25) и (24.26) дают выражение

$$R_{20}(\rho)=a_0 e^{-Z\rho/2}(1-Z\rho/2). \qquad (24.29)$$

При $n=2$, $l=1$ получается

$$R_{21}(\rho)=a_0 e^{-Z\rho/2}Z\rho \qquad (24.30)$$

и т. д.

Коэффициент a_0 в полученных нами выражениях может быть найден из условия нормировки пси-функции:

$$\int \psi^*\psi\, dV = \int (RY)^*(RY)\,\rho^2 \sin\vartheta\, d\rho\, d\vartheta\, d\varphi = 1.$$

Напишем это условие следующим образом:

$$\int\limits_0^\infty R_n^2\rho^2\, d\rho \int Y^*_{lm}Y_{lm} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = 1$$

(функция R_{nl} вещественна). Сферические функции нормированы на единицу. Таким образом, мы приходим к условию нормировки для R_{nl}

$$\int\limits_0^\infty R_{nl}^2\rho^2\, d\rho = 1. \qquad (24.31)$$

Вычисления по этой формуле дают значения[1]) коэффициента a_0, равные: $2Z^{3/2}$ для R_{10}, $Z^{3/2}/\sqrt{2}$ для R_{20} и $Z^{3/2}/2\sqrt{6}$ для R_{21}.

Элемент объема в сферических координатах определяется выражением $dV=\rho^2\sin\vartheta\, d\rho\, d\vartheta\, d\varphi = \rho^2\, d\rho\, d\Omega$ ($d\Omega$ — элемент телесного угла; dV есть объем, вырезаемый из шарового слоя радиуса ρ и толщины $d\rho$ телесным углом $d\Omega$). Вероятность того, что электрон будет обнаружен в пределах этого объема, равна

$$dP_{\rho,\vartheta,\varphi}=|\psi|^2\, dV = |Y_{lm}|^2\, d\Omega\cdot R_{nl}^2\rho^2\, d\rho. \qquad (24.32)$$

Проинтегрировав эту вероятность по углам, получим

---

[1]) Если подставить в (24.31) $\rho=r/r_0$ (см. (24.6)), то перед интегралом появится множитель $1/r_0^3$. Соответственно приведенные значения a_0 нужно умножить на $(1/r_0)^{3/2}$.

выражение

$$dP_\rho = R_{nl}^2 \rho^2 \, d\rho,$$

определяющее вероятность того, что электрон будет обнаружен в шаровом слое толщины $d\rho$, т. е. на расстоянии от ядра, заключенном в пределах от ρ до $\rho + d\rho$. Соответственно выражение $R_{nl}^2 \rho^2$ представляет собой плотность вероятности того, что электрон находится на расстоянии ρ от ядра. Для основного состояния водородного атома ($n = 1$, $l = 0$, $Z = 1$) функция $R_{10}^2 \rho^2 = a_0^2 e^{-2\rho} \rho^2$. Легко убедиться в том, что максимум этой функции достигается при $\rho = 1$. Таким образом, боровский радиус представляет собой то расстояние, на котором с наибольшей вероятностью может быть обнаружен электрон в основном состоянии водородного атома.

На рис. 24.1, *а* показаны графики найденных нами выше функций R_{nl} для состояний $1s$ ($n = 1$, $l = 0$), $2s$ ($n = 2$, $l = 0$) и $2p$ ($n = 2$, $l = 1$), Z принято равным единице. Заметим, что радиальное квантовое число $n_r = n - l - 1$ дает число узлов функции R_{nl}, т. е. число пересечений графика этой функции с осью ρ (исключая начало координат). На рис. 24.1, *б* изображены графики плотности вероятности $R_{nl}^2 \rho^2$ для тех же состояний.

Если проинтегрировать выражение (24.32) по ρ от 0 до ∞, получится вероятность нахождения электрона в пределах телесного угла $d\Omega$ (на любом расстоянии от силового центра). В силу (24.31) эта вероятность равна

$$dP_{\vartheta, \varphi} = |Y_{lm}|^2 \, d\Omega.$$

Выражение $|Y_{lm}|^2$ представляет собой плотность вероятности того, что электрон будет обнаружен в направлении, определяемом углами ϑ и φ. Из вида функции $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ (см. формулу (19.9)) следует, что квадрат ее модуля не зависит от угла φ. Таким образом, плотность вероятности обнаружить электрон в некотором направлении симметрична относительно оси z.

На рис. 24.2 приведены полярные диаграммы, характеризующие распределение вероятности в зависимости от угла ϑ для s- и p-состояний электрона.

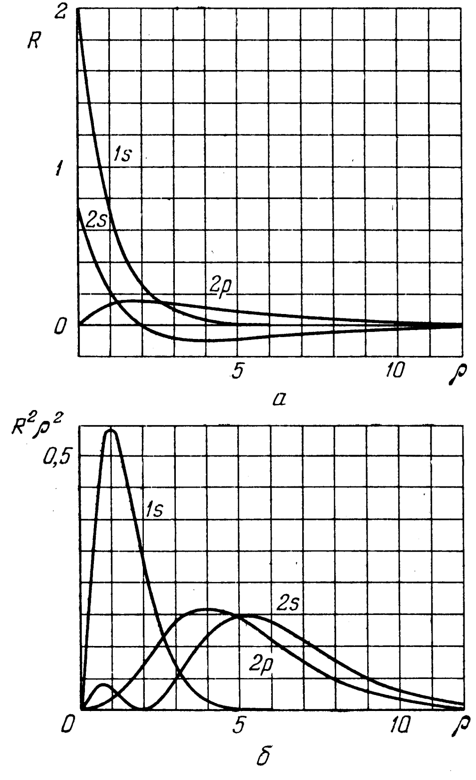


Рис. 24.1

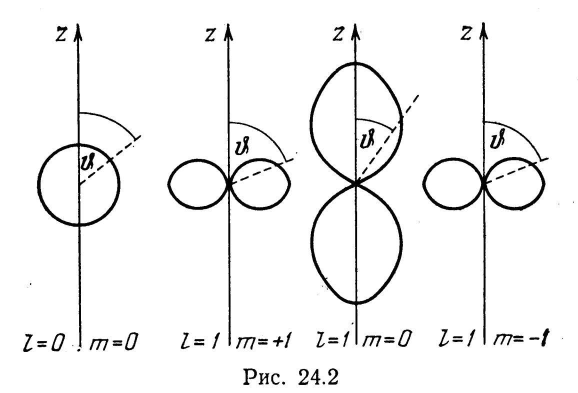


Рис. 24.2

Значения $|Y_{lm}|^2$ определяются длиной отрезка, отсекаемого диаграммой на луче, проведенном из начала координат под углом ϑ. Чтобы получить пространственное распределение вероятности, нужно изображенные на рисунке диаграммы привести во вращение вокруг оси z. Отметим, что вид диаграмм $|Y_{lm}|^2$ не зависит от квантового числа n. Более того, эти диаграммы выглядят одинаково как для кулоновского, так и для некулоновского центрально-симметричного полей.

Воспользовавшись формулами (19.2) и (24.28)—(24.30), напишем несколько первых пси-функций водородоподобного иона:

$$\begin{aligned}
\psi_{100} &= \left(\frac{Z}{r_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr/r_0}, \\
\psi_{200} &= \left(\frac{Z}{r_0}\right)^{3/2} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-Zr/2r_0}\left(2 - \frac{r}{r_0}\right), \\
\psi_{211} &= \left(\frac{Z}{r_0}\right)^{3/2} \frac{1}{8\sqrt{\pi}} e^{-Zr/2r_0}\left(\frac{r}{r_0}\right) e^{i\varphi} \sin\vartheta, \qquad (24.33) \\
\psi_{210} &= \left(\frac{Z}{r_0}\right)^{3/2} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-Zr/2r_0}\left(\frac{r}{r_0}\right) \cos\vartheta, \\
\psi_{21-1} &= \left(\frac{Z}{r_0}\right)^{3/2} \frac{1}{8\sqrt{\pi}} e^{-Zr/2r_0}\left(\frac{r}{r_0}\right) e^{-i\varphi} \sin\vartheta.
\end{aligned}$$

Чтобы получить пси-функции атома водорода, нужно в этих формулах положить $Z = 1$.

До сих пор мы рассматривали движение электрона в поле неподвижного ядра. Однако в действительности происходит движение и электрона, и ядра вокруг центра инерции системы. Покажем, что в квантовой механике, как и в классической, задача о двух взаимодействующих частицах (задача двух тел) сводится к задаче о частице, движущейся в центральном поле сил, причем массу этой частицы нужно принять равной приведенной массе $m_{\text{прив}} = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$.

В классической механике энергия системы, состоящей из двух взаимодействующих частиц, равна

$$E = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + U(r).$$

Здесь m_1 и m_2 — массы частиц, $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$ — их импульсы, $U(r)$ — энергия взаимодействия, r — расстояние между частицами. Соответственно гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + U(r), \qquad (24.34)$$

где $\nabla_1^2 = \Delta_1$ есть сумма вторых частных производных по координатам первой частицы, $\nabla_2^2 = \Delta_2$ — сумма таких же производных по координатам второй частицы.

Введем вместо радиусов-векторов частиц $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ вектор взаимного расположения частиц $\mathbf{r}$ и радиус-вектор центра инерции системы $\mathbf{r}_c$. Введенные векторы связаны с $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ соотношениями

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad \mathbf{r}_c = (m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2)/(m_1 + m_2),$$

или в декартовых координатах

$$x = x_2 - x_1, \quad x_c = x_1 m_1/(m_1 + m_2) + x_2 m_2/(m_1 + m_2), \qquad (24.35)$$

. . . .

. . . .

Согласно соотношениям (24.35)

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x_c}\frac{\partial x_c}{\partial x_1} = -\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial x_c},$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}\right)^2 = \left(-\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial x_c}\right)^2 =$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{2m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial x_c} + \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial x_c^2}. \qquad (24.36)$$

Аналогично

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x_c}\frac{\partial x_c}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial x_c},$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left(\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2 = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial x_c}\right)^2 =$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2m_2}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial x_c} + \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial x_c^2}. \qquad (24.37)$$

Разделив (24.36) на m_1, а (24.37) — на m_2 и сложив получившиеся выражения, придем к соотношению

$$\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}=\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_c^2}.$$

Точно такие же соотношения получаются для производных по координатам y и z. Отсюда заключаем, что

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2+\frac{1}{m_2}\nabla_2^2=\frac{1}{m_{\text{прив}}}\nabla_r^2+\frac{1}{m_1+m_2}\nabla_c^2,$$

где $m_{\text{прив}}=m_1m_2/(m_1+m_2)$, ∇_r^2 — оператор Лапласа по компонентам вектора $\mathbf{r}$, ∇_c^2 — оператор Лапласа по компонентам вектора $\mathbf{r}_c$.

Подстановка в (24.34) дает

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\nabla_c^2-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{прив}}}\nabla_r^2+U(r). \quad (24.38)$$

Таким образом, гамильтониан распадается на сумму двух независимых гамильтонианов, один из которых содержит суммарную массу системы и радиус-вектор центра инерции, второй — приведенную массу и вектор взаимного расположения частиц.

Напишем уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\nabla_c^2\psi-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{прив}}}\nabla_r^2\psi+U(r)\psi=E\psi.$$

Будем искать его решение в виде произведения двух функций:

$$\psi=\psi_c\cdot\psi_r,$$

где ψ_c — функция $\mathbf{r}_c$, а ψ_r — функция $\mathbf{r}$. Подстановка в уравнение дает

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\psi_r\nabla_c^2\psi_c-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{прив}}}\psi_c\nabla_r^2\psi_r+U(r)\psi_c\psi_r=E\psi_c\psi_r.$$

Разделив на $\psi_c\psi_r$, получим

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\frac{1}{\psi_c}\nabla_c^2\psi_c\right\}+\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{прив}}}\frac{1}{\psi_r}\nabla_r^2\psi_r+U(r)\right\}=E.$$

Выражение в первой фигурной скобке зависит только от $\mathbf{r}_c$, выражение во второй скобке — только от $\mathbf{r}$. Сумма этих выражений при любых значениях $\mathbf{r}_c$ и $\mathbf{r}$ должна равняться постоянной величине E. Это возможно лишь в том случае, если каждое из выражений равно своей константе, причем сумма этих констант равна E. Следовательно, мы приходим к двум дифференциальным уравнениям

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\nabla_c^2\psi_c = E_c\psi_c, \qquad (24.39)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{прив}}}\nabla_r^2\psi_r + U(r)\psi_r = E_r\psi_r \qquad (24.40)$$

$(E_c + E_r = E)$.

Уравнение (24.39) есть уравнение Шредингера для свободной частицы с массой $m_1 + m_2$. Очевидно, что E_c представляет собой кинетическую энергию движения системы как целого. Уравнение (24.40) отличается от уравнения Шредингера для электрона, находящегося в центральном поле сил, лишь тем, что вместо массы электрона в него входит приведенная масса электрона и ядра. E_r есть внутренняя энергия системы (атома).

Таким образом, учет движения ядра приводит к тому, что во всех формулах, в частности в выражении (24.23), для E_n нужно вместо m_e написать $m_{\text{прив}}$. В остальном полученные нами результаты остаются без изменений.

§ 25. Гармонический осциллятор

Гармоническим осциллятором называется частица с одной степенью свободы, потенциальная энергия которой выражается формулой

$$U(x) = \frac{kx^2}{2} = \frac{m_0\omega^2x^2}{2}, \qquad (25.1)$$

где m_0 — масса частицы, k — коэффициент квазиупругой силы, ω — собственная (классическая) частота осциллятора, равная $\sqrt{k/m_0}$.

Уравнение Шредингера (см. (5.8)) в данном случае выглядит следующим образом:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2}\left(E - \frac{m_0\omega^2x^2}{2}\right)\psi = 0. \qquad (25.2)$$

Чтобы упростить вид уравнения, перейдем к безразмерной переменной

$$\xi = x\sqrt{m_0\omega/\hbar}. \tag{25.3}$$

В результате получим дифференциальное уравнение

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - \xi^2\right)\psi = 0. \tag{25.4}$$

При очень больших ξ величиной $2E/\hbar\omega$ можно пренебречь по сравнению с ξ^2. Тогда уравнение упрощается следующим образом:

$$\psi'' - \xi^2\psi = 0. \tag{25.5}$$

Асимптотические решения этого уравнения при $\xi \to \infty$ имеют вид $e^{\pm\xi^2/2}$. Действительно,

$$\frac{d^2}{d\xi^2} e^{\pm\xi^2/2} = (\xi^2 \pm 1)\, e^{\pm\xi^2/2} \approx \xi^2 e^{\pm\xi^2/2},$$

так что уравнение (25.5) оказывается удовлетворенным. Поскольку мы ищем конечные решения, экспонента со знаком плюс в показателе должна быть отброшена.

Таким образом, решение уравнения (25.4) ведет себя при $\xi \to \infty$ как $e^{-\xi^2/2}$. Поэтому будем искать решение в виде

$$\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} f(\xi). \tag{25.6}$$

Подстановка выражения (25.6) в уравнение (25.4) приводит к следующему дифференциальному уравнению для $f(\xi)$:

$$f''(\xi) - 2\xi f'(\xi) + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - 1\right) f(\xi) = 0. \tag{25.7}$$

Решения уравнений такого вида найдены в Приложении III. В формуле (III. 1) коэффициент при $f(\xi)$ обозначен буквой λ. Следовательно, при использовании результатов, полученных в Приложении, нужно иметь в виду, что

$$\frac{2E}{\hbar\omega} - 1 = \lambda. \tag{25.8}$$

Согласно формуле (III. 8) собственные значения параметра λ равны $2n$. Отсюда вытекает условие

$$\frac{2E}{\hbar\omega} - 1 = 2n \quad (n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots),$$

определяющее возможные значения энергии осциллятора:

$$E_n = \hbar\omega(n + {}^1/_2) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots). \tag{25.9}$$

Отметим, что энергия гармонического осциллятора не может принимать нулевое значение. Минимальное значение $E_0 = \hbar\omega/2$ называется *нулевой энергией.*

Собственными функциями уравнения (25.7) являются полиномы Эрмита, определяемые формулой (III. 11)

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots). \tag{25.10}$$

Чтобы получить собственные функции осциллятора, нужно полиномы (25.10) умножить на экспоненту $e^{-\xi^2/2}$ (см. (25.6)). Таким образом,

$$\psi_n(\xi) = A_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi). \tag{25.11}$$

Коэффициент A_n должен быть определен из условия нормировки. Согласно формуле (III. 20)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_n \, d\xi = A_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} [H_n(\xi)]^2 \, d\xi = A_n^2 n! \, 2^n \sqrt{\pi}. \tag{25.12}$$

Поэтому для того, чтобы функции $\psi_n(\xi)$ были нормированы на единицу, нужно положить коэффициент $A_n = [n! \, 2^n \sqrt{\pi}]^{-1/2}$, так что

$$\psi_n(\xi) = [n! \, 2^n \sqrt{\pi}]^{-1/2} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi). \tag{25.13}$$

Согласно формуле (III. 19) при $n \neq m$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_m \, d\xi = A_n A_m \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) \, d\xi = 0.$$

Таким образом, система функций (25.13) является ортонормированной.

Каждому значению энергии E_n (каждому значению n) соответствует только одна функция $\psi_n(\xi)$. Следовательно, уровни энергии осциллятора являются невырожденными.

Собственные функции (25.13) выражены через безразмерную переменную ξ. Чтобы перейти к переменной x, нужно заменить ξ в соответствии с (25.3).

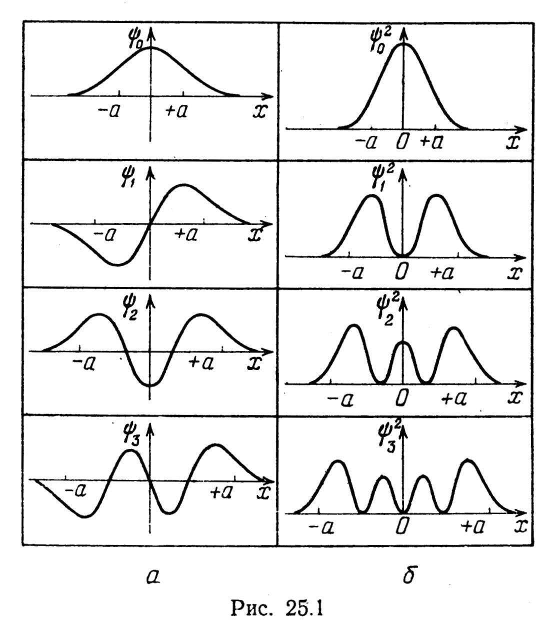


Рис. 25.1

Произведя такую замену в формуле, выражающей условие нормировки функции (25.12), получим

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [\psi_n(x)]^2\, dx = \left[n!\, 2^n \sqrt{\pi}\right]^{-1} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m_0\omega x^2/\hbar} \left[H_n\left(x\sqrt{m_0\omega/\hbar}\right)\right]^2 \sqrt{m_0\omega/\hbar}\, dx = 1.$$

Из сравнения подынтегральных выражений получается следующее выражение для $\psi_n(x)$:

$$\psi_n(x) = \alpha^{1/2}\left[n!\, 2^n \sqrt{\pi}\right]^{-1/2} e^{-\alpha^2 x^2/2} H_n(\alpha x), \quad (25.14)$$

где

$$\alpha = \sqrt{m_0\omega/\hbar}. \quad (25.15)$$

Воспользовавшись формулами (III.24)—(III.27), напишем следующие выражения для первых четырех

функций $\psi_n(x)$:

$$\psi_0(x) = \alpha^{1/2} \left[\sqrt{\pi}\right]^{-1/2} e^{-\alpha^2 x^2/2}, \tag{25.16}$$

$$\psi_1(x) = \alpha^{1/2} \left[2\sqrt{\pi}\right]^{-1/2} e^{-\alpha^2 x^2/2} 2\alpha x, \tag{25.17}$$

$$\psi_2(x) = \alpha^{1/2} \left[8\sqrt{\pi}\right]^{-1/2} e^{-\alpha^2 x^2/2} (4\alpha^2 x^2 - 2), \tag{25.18}$$

$$\psi_3(x) = \alpha^{1/2} \left[48\sqrt{\pi}\right]^{-1/2} e^{-\alpha^2 x^2/2} (8\alpha^3 x^3 - 12\alpha x). \tag{25.19}$$

На рис. 25.1, *а* показаны графики этих функций, а на рис. 25.1, *б* — графики функций $[\psi_n(x)]^2$. Последние графики определяют плотность вероятности обнаружения осциллятора в точке с координатой x. Отмеченные на оси x точки $-a$ и $+a$ соответствуют наибольшим отклонениям (амплитудам) классического осциллятора. Значения a получены из соотношения $E_n = m_0 a^2 \omega^2/2$.

§ 26. Решение задачи о гармоническом осцилляторе в матричной форме

В квантовой электродинамике электромагнитное поле представляется в виде суперпозиции независимых квантовых осцилляторов. В связи с этим задача о гармоническом осцилляторе является весьма важной. Поэтому рассмотрим ее решение в матричной форме. К тому же впервые эта задача была решена Гейзенбергом в 1925 г. именно матричным методом.

Потенциальная энергия осциллятора определяется выражением $U = m_0\omega^2 x^2/2$. Напишем уравнение движения осциллятора в виде (21.15). Приняв во внимание, что $\partial U/\partial x = m_0 \omega^2 x$, получим операторное уравнение

$$\hat{\ddot{x}} + \omega^2 x = 0. \tag{26.1}$$

Это уравнение тождественно по форме с классическим уравнением для осциллятора (напомним, что $\hat{x} = x$).

Обозначив функции стационарных состояний осциллятора (т. е. собственные функции оператора $\hat{H}$)

символом ψ_n ($\psi_n = \psi_n(x)$), можно написать согласно (26.1):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* (\hat{\ddot{x}} + \omega^2 x) \psi_n \, dx =$$
$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \hat{\ddot{x}} \psi_n \, dx + \omega^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* x \psi_n \, dx = 0.$$

Первый интеграл представляет собой матричный элемент ускорения, т. е. $(\ddot{x})_{mn}$, второй интеграл — матричный элемент координаты, т. е. x_{mn}. Таким образом, мы пришли к уравнению движения в матричной форме

$$(\ddot{x})_{mn} + \omega^2 x_{mn} = 0. \qquad (26.2)$$

Согласно формуле (22.14) $(\ddot{x})_{mn} = -\omega_{mn}^2 x_{mn}$. Подстановка этого выражения в (26.2) дает

$$\left(\omega^2 - \omega_{mn}^2\right) x_{mn} = 0. \qquad (26.3)$$

Поскольку для вычисления матричных элементов были использованы собственные функции оператора $\hat{H}$, мы решаем задачу в энергетическом представлении. В этом представлении матрица энергии является диагональной, причем диагональные элементы матрицы равны собственным значениям энергии. Гамильтониан осциллятора равен

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m_0} + \frac{m_0 \omega^2 x^2}{2} = \frac{m_0 \hat{\dot{x}}^2}{2} + \frac{m_0 \omega^2 x^2}{2}. \qquad (26.4)$$

Всякому операторному уравнению соответствует аналогичное матричное уравнение. В этом легко убедиться, умножив (как мы поступили при выводе уравнения (26.2)) операторное уравнение на ψ_m^* слева и на ψ_n справа и проинтегрировав получившееся соотношение. Уравнению (26.4) соответствует

$$H_{mn} = E_{mn} = \frac{m_0}{2} (\dot{x}^2)_{mn} + \frac{m_0 \omega^2}{2} (x^2)_{mn}.$$

Приняв во внимание формулу (10.31), получим

$$E_{mn} = \frac{m_0}{2} \sum_k (\dot{x})_{mk} (\dot{x})_{kn} + \frac{m_0 \omega^2}{2} \sum_k x_{mk} x_{kn}.$$

Наконец, произведя замену: $(\dot{x})_{mn} = i\omega_{mn}x_{mn}$ (см. (22.9)) и объединив обе суммы в одну, придем к следующей формуле:

$$E_{mn} = \frac{m_0}{2}\sum_k (\omega^2 - \omega_{mk}\omega_{kn})\, x_{mk}x_{kn}. \qquad (26.5)$$

Таким образом, для того чтобы найти собственные значения энергии, нужно вычислить частоты ω_{mn} и матричные элементы x_{mn}.

Из формулы (26.3) следует, что отличными от нуля могут быть только те элементы x_{mn}, для которых

$$\omega_{mn} = \pm\,\omega. \qquad (26.6)$$

Согласно (22.1) «частота перехода» между состояниями ψ_m и ψ_n связана с энергиями состояний соотношением

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}. \qquad (26.7)$$

Следовательно, условие (26.6) означает, что отличны от нуля только те x_{mn}, которые соответствуют «переходам» между состояниями с энергиями, отличающимися на $\hbar\omega$. Пронумеруем стационарные состояния (т. е. функции ψ_n и значения энергии E_n) так, чтобы у состояний с энергиями, отличающимися на $\hbar\omega$, индексы отличались на единицу, причем энергия состояния возрастала с номером n. В соответствии с (26.7) это означает, что нумерация должна быть выбрана так, чтобы

$$\omega_{n+1,\,n} = \omega, \quad \omega_{n-1,\,n} = -\,\omega. \qquad (26.8)$$

Значит, отличными от нуля будут только элементы $x_{n+1,\,n}$ и $x_{n-1,\,n}$. Для нахождения этих элементов воспользуемся правилом (16.1) коммутации операторов $\hat{x} = x$ и $\hat{p}_x = m_0\hat{\dot{x}}$, согласно которому $[\hat{x}, \hat{p}_x] = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$. Отсюда

$$x\hat{\dot{x}} - \hat{\dot{x}}x = i\hbar/m_0. \qquad (26.9)$$

Перейдя указанным выше способом от операторного соотношения (26.9) к матричному, получим

$$(x\dot{x})_{mn} - (\dot{x}x)_{mn} = (i\hbar/m_0)\,\delta_{mn}.$$

В частности, при $m = n$

$$(x\dot{x})_{nn} - (\dot{x}x)_{nn} = i\hbar/m_0.$$

Воспользовавшись формулой (10.30), можно написать, что

$$\sum_k x_{nk}(\dot{x})_{kn} - \sum_k (\dot{x})_{nk}x_{kn} = i\hbar/m_0.$$

Осуществим замену: $(\dot{x})_{mn} = i\omega_{mn}x_{mn}$ (см. (22.9)):

$$i\sum_k x_{nk}\omega_{kn}x_{kn} - i\sum_k \omega_{nk}x_{nk}x_{kn} = i\hbar/m_0.$$

Сократив на мнимую единицу и приняв во внимание, что в силу эрмитовости матрицы $x_{mn} = x^*_{nm}$, придем к формуле

$$\sum_k \omega_{kn}x^*_{kn}x_{kn} - \sum_k \omega_{nk}x^*_{kn}x_{kn} = \hbar/m_0.$$

Наконец, учтя, что $\omega_{nk} = -\omega_{kn}$ (см. (26.7)), получим

$$2\sum_k \omega_{kn}|x_{kn}|^2 = \hbar/m_0.$$

В этой сумме отличны от нуля только два слагаемых. В одном из них $k = n+1$ и, следовательно, $\omega_{kn} = \omega_{n+1,n} = \omega$, в другом $k = n-1$ и $\omega_{kn} = \omega_{n-1,n} = -\omega$ (см. (26.8)). Таким образом,

$$2(\omega|x_{n+1,n}|^2 - \omega|x_{n-1,n}|^2) = \hbar/m_0. \qquad (26.10)$$

Поскольку $x_{n-1,n} = x^*_{n,n-1}$, $|x_{n-1,n}|^2 = |x_{n,n-1}|^2$. Осуществив в (26.10) такую замену, придем к соотношению

$$|x_{n+1,n}|^2 = |x_{n,n-1}|^2 + \hbar/2m_0\omega. \qquad (26.11)$$

Из формулы (26.11) вытекает, что квадраты модулей матричных элементов образуют неограниченную сверху арифметическую прогрессию. Снизу эта прогрессия ограничена требованием, чтобы все ее члены были больше нуля. Первым членом прогрессии будет квадрат модуля матричного элемента, меньший из индексов которого совпадает с номером основного состояния (состояния с наименьшей энергией). На нумерацию состояний мы наложили пока лишь одно ограничение — мы так расположили пси-функции в ряду возрастающих номеров, чтобы условие $\omega_{mn} = \pm\omega$ выполнялось для пары функций, номера которых отличаются на единицу, и, кроме того, с увеличением номера состояния возрастала его энергия E_n. Однако вопрос о том, какой номер приписать

основному состоянию, остался пока открытым. В принципе этот номер можно положить равным, скажем, —12 или +8. Однако естественно приписать основному состоянию номер нуль либо единица. Принято приписывать ему номер нуль.

При указанном выборе номера основного состояния все пси-функции с отрицательными номерами будут тождественно равны нулю (соответствующих состояний не существует). Следовательно, скажем,

$$x_{0,\,-1}=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_0^* x\psi_{-1}\,dx=0.$$

Аналогично будут нулями все $x_{n,\,n-1}$ с отрицательными значениями n.

Подставив в правую часть соотношения (26.11) значение $x_{0,-1}=0$, получим, что $|x_{10}|^2=\hbar/2m_0\omega$. Затем, подставив в правую часть это значение, получим, что $|x_{21}|^2=2\hbar/2m_0\omega$ и т. д. Таким образом, мы приходим к формуле

$$|x_{n,\,n-1}|^2=|x_{n-1,\,n}|^2=n\hbar/2m_0\omega. \tag{26.12}$$

Сделаем допущение, что матричные элементы $x_{n,\,n-1}$ вещественны. Правильность такого допущения будет подтверждена тем, что оно не приведет нас ни к каким противоречиям. Тогда из (26.12) получаем следующее выражение[1]) для матричных элементов координаты:

$$x_{n,\,n-1}=x_{n-1,\,n}=\sqrt{n\hbar/2m_0\omega}. \tag{26.13}$$

Матрица координаты гармонического осциллятора имеет вид

$$(x_{mn})=\sqrt{\hbar/2m_0\omega}\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \tag{26.14}$$

[1]) При подстановке в формулу (26.13) отрицательных значений n получается отличная от нуля мнимая величина. Это, казалось бы, противоречит доказанному выше утверждению, что $x_{n,\,n-1}$ с отрицательными n равны нулю. Однако следует помнить, что выражение (26.13) получено из формулы (26.12), которая справедлива лишь при $n\geqslant 0$, так что подстановка в формулу (26.13) отрицательных n неправомерна.

Согласно (22.9) $(\dot{x})_{mn} = i\omega_{mn}x_{mn}$. Матрица x_{mn} симметрична, множитель ω_{mn} при перестановке индексов меняет знак на обратный. Следовательно, $(\dot{x})_{mn} = -(\dot{x})_{nm}$, т. е. матрица скорости антисимметрична. Приняв во внимание (26.8) и (26.13), получим

$$(\dot{x})_{n,\, n-1} = i\sqrt{n\hbar\omega/2m_0}, \quad (\dot{x})_{n-1,\, n} = -i\sqrt{n\hbar\omega/2m_0}. \tag{26.15}$$

Умножив выражение (26.15) на массу осциллятора m_0, можно найти матричные элементы импульса. Матрица импульса выглядит следующим образом:

$$((p_x)_{mn}) = i\sqrt{m_0\hbar\omega/2}\begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{1} & 0 & 0 & \ldots \\ \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} & 0 & \ldots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & \ldots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{pmatrix}. \tag{26.16}$$

Теперь найдем с помощью формулы (26.5) матрицу энергии осциллятора. Сначала выясним, каковы значения E_{mn} для $m \neq n$. При $m - n > 2$ и $n - m > 2$ все слагаемые суммы (26.5) будут равны нулю либо из-за множителя x_{mk}, либо из-за множителя x_{kn}. То же самое имеет место при $m - n = 1$ и $n - m = 1$. В случае $m - n = 2$ отлично от нуля лишь произведение $x_{mk}x_{kn}$, у которого $m - 1 = k = n + 1$, но при таком условии множитель, стоящий в скобках, равен $(\omega^2 - \omega_{m,\, m-1}\omega_{n+1,\, n}) = 0$ (см. (26.8)), так что $E_{mn} = 0$. Аналогично можно убедиться в том, что при $n - m = 2$ выражение (26.5) также обращается в нуль. Все полученные нами результаты можно было предвидеть, так как матрица энергии в своем собственном представлении должна быть диагональной.

Вычислим диагональные элементы матрицы. Положив в (26.5) $m = n$, получим

$$E_{nn} = (m_0/2)\sum_k (\omega^2 - \omega_{nk}\omega_{kn})\, x_{nk}x_{kn} = \\ = (m_0/2)\sum_k \left(\omega^2 + \omega_{nk}^2\right) x_{nk}^2 = m_0\omega^2 \sum_k x_{nk}^2$$

(напомним, что $\omega_{nk} = -\omega_{kn}$, $\omega_{nk}^2 = \omega^2$, $x_{nk} = x_{kn}$). В полученной нами сумме отличны от нуля только сла-

гаемые с $k = n - 1$ и $k = n + 1$. Следовательно,

$$E_{nn} = m_0\omega^2 [(x_{n,\, n-1})^2 + (x_{n,\, n+1})^2].$$

Подставим сюда значения матричных элементов, определяемые формулой (26.13):

$$E_{nn} = m_0\omega^2 \left[\frac{n\hbar}{2m_0\omega} + \frac{(n+1)/\hbar}{2m_0\omega}\right] = \frac{\hbar\omega}{2}(2n+1).$$

Диагональные матричные элементы равны собственным значениям оператора энергии. Поэтому можно написать, что

$$E_n = \hbar\omega(n + {}^1/_2) \qquad (n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots) \qquad (26.17)$$

(ср. с формулой (25.9)). Матрица энергии имеет вид

$$(E_{mn}) = \hbar\omega \begin{pmatrix} {}^1/_2 & 0 & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & {}^3/_2 & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & {}^5/_2 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & {}^7/_2 & \ldots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}. \qquad (26.18)$$

Для нахождения собственных функций осциллятора воспользуемся тем обстоятельством, что формула

$$\hat{Q}\psi_n = \sum_m Q_{mn}\psi_m \qquad (26.19)$$

(см. (10.5)) справедлива для любого оператора. Возьмем в качестве $\hat{Q}$ операторы $(\hat{\dot{x}} + i\omega x)$ и $(\hat{\dot{x}} - i\omega x)$. У этих операторов заведомо равны нулю все матричные элементы кроме тех, которые имеют индексы $n-1,\ n$ и $n+1,\ n$. Поэтому формула (26.19) для этих операторов выглядит следующим образом:

$$(\hat{\dot{x}} + i\omega x)\psi_n = (\dot{x} + i\omega x)_{n-1,\, n}\psi_{n-1} + (\dot{x} + i\omega x)_{n+1,\, n}\psi_{n+1},$$
$$(\hat{\dot{x}} - i\omega x)\psi_n = (\dot{x} - i\omega x)_{n-1,\, n}\psi_{n-1} + (\dot{x} - i\omega x)_{n+1,\, n}\psi_{n+1}. \qquad (26.20)$$

Для упрощения записей введем обозначение

$$\beta = \hbar\omega/2m_0. \qquad (26.21)$$

Тогда, согласно формулам (26.13) и (26.15),

$$(\dot{x} + i\omega x)_{n-1,\,n} = (\dot{x})_{n-1,\,n} + i\omega x_{n-1,\,n} = \\ = -i\sqrt{n\beta} + i\sqrt{n\beta} = 0,$$

$$(\dot{x} + i\omega x)_{n+1,\,n} = i\sqrt{(n+1)\beta} + \\ + i\sqrt{(n+1)\beta} = 2i\sqrt{(n+1)\beta}.$$

Изменив в этих формулах знак перед i, получим

$$(\dot{x} - i\omega x)_{n-1,\,n} = -2i\sqrt{n\beta},$$
$$(\dot{x} - i\omega x)_{n+1,\,n} = 0.$$

Подставив в формулы (26.20) выражение оператора скорости: $\hat{\dot{x}} = (-i\hbar/m_0)\,\partial/\partial x$ и найденные значения матричных элементов, придем к дифференциальным уравнениям

$$\left[-\left(\frac{\hbar}{m_0}\right)\frac{\partial}{\partial x} + \omega x\right]\psi_n = 2\sqrt{(n+1)\beta}\;\psi_{n+1}, \qquad (26.22)$$

$$\left[-\left(\frac{\hbar}{m_0}\right)\frac{\partial}{\partial x} - \omega x\right]\psi_n = -2\sqrt{n\beta}\,\psi_{n-1}. \qquad (26.23)$$

Уравнением (26.23) можно воспользоваться для нахождения функции ψ_0. Поскольку $\psi_{-1} \equiv 0$, получается уравнение

$$\left(\frac{\hbar}{m_0}\right)\frac{\partial\psi_0}{\partial x} + \omega x\psi_0 = 0.$$

Представив это уравнение в виде

$$\frac{\psi_0'}{\psi_0} = -\frac{m_0\omega}{\hbar}x,$$

легко получаем выражение

$$\psi_0 = Ae^{-(m_0\omega x^2/2\hbar)}, \qquad (26.24)$$

совпадающее с (25.16). Приняв во внимание значение пуассоновского интеграла

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma x^2}\,dx = \sqrt{\pi/\gamma},$$

можно убедиться в том, что константа A имеет такое же значение, как в формуле (25.15).

Уравнением (26.22) можно воспользоваться как рекуррентной формулой. Для этого перепишем его следующим образом:

$$\psi_{n+1} = \frac{1}{\sqrt{2(n+1)}}\left(-\sqrt{\frac{\hbar}{m_0\omega}}\,\frac{\partial}{\partial x} + \sqrt{\frac{m_0\omega}{\hbar}}\,x\right)\psi_n.$$

Наконец, перейдя к безразмерной переменной $\xi = x\sqrt{m_0\omega/\hbar}$ (см. (25.3)) и уменьшив номера функций на единицу (т. е. заменив n на $n-1$), получим формулу

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{2n}}\left(-\frac{\partial}{\partial\xi} + \xi\right)\psi_{n-1},$$

которую можно представить в виде

$$\psi_n = -\frac{1}{\sqrt{2n}}\,e^{\xi^2/2}\frac{d}{d\xi}\left(e^{-\xi^2/2}\psi_{n-1}\right). \tag{26.25}$$

Подставив в эту формулу значение (26.22) для ψ_0, можно найти ψ_1, затем ψ_2 и т. д.

Собственные функции оказались вещественными. Поэтому матричные элементы $x_{n,\,n-1} = \int \psi_n^* x \psi_{n-1} dx = \int \psi_n x \psi_{n-1}\,dx$ будут также вещественными. Тем самым подтверждается правильность сделанного нами предположения о вещественности $x_{n,\,n-1}$.

§ 27. Операторы уничтожения и рождения

Задачу о гармоническом осцилляторе можно решить очень изящно, введя сопряженные друг с другом операторы $\hat{a}$ и $\hat{a}^+$, определяемые с помощью следующих соотношений:

$$\begin{aligned} \hat{a} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m_0\omega}{\hbar}}\,\hat{x} + \frac{i}{\sqrt{m_0\hbar\omega}}\,\hat{p}_x\right), \\ \hat{a}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m_0\omega}{\hbar}}\,\hat{x} - \frac{i}{\sqrt{m_0\hbar\omega}}\,\hat{p}_x\right). \end{aligned} \tag{27.1}$$

Сопряженность этих операторов вытекает из того, что операторы $\hat{x}$ и $\hat{p}_x$ самосопряженные. Следовательно, $\hat{x}^+ = \hat{x}$, $\hat{p}_x^+ = \hat{p}_x$. Кроме того, $(i\hat{p}_x)^+ = -i\hat{p}_x^+$ (см. (10.13)).

Вид операторов (27.1) сильно упрощается, если вместо координаты x ввести безразмерную переменную ξ, определяемую соотношением $\xi = x\sqrt{m_0\omega/\hbar}$ (см. (25.3)). Произведя в выражениях (27.1) такую замену и приняв во внимание, что

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar\sqrt{m_0\omega/\hbar}\,\frac{\partial}{\partial\xi},$$

придем к формулам

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{\partial}{\partial\xi}\right), \tag{27.2}$$

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{\partial}{\partial\xi}\right). \tag{27.3}$$

В применении к операторам, обозначаемым буквой a (малое), мы будем рассматривать знак сопряжения «+» просто как индекс, позволяющий различить операторы (27.2) и (27.3). В связи с этим мы не будем придерживаться правила, согласно которому сопряженный оператор пишется справа от функции, на которую он действует. Соответственно условие сопряженности для этих операторов мы будем писать в виде

$$\langle\varphi\,|\,\hat{a}\psi\rangle = \langle\hat{a}^+\varphi\,|\,\psi\rangle \tag{27.4}$$

(см. (8.4)), а не в виде (8.5).

Ниже мы покажем, что, действуя на пси-функции гармонического осциллятора, оператор $\hat{a}$ превращает функцию ψ_n в ψ_{n-1}:

$$\hat{a}\psi_n = \sqrt{n}\,\psi_{n-1}, \tag{27.5}$$

т. е. как бы уменьшает энергию осциллятора на «квант» $\hbar\omega$. Поэтому его называют *оператором уничтожения* (или *поглощения*). Оператор $\hat{a}^+$ превращает функцию ψ_n в ψ_{n+1}:

$$\hat{a}^+\psi_n = \sqrt{n+1}\,\psi_{n+1}, \tag{27.6}$$

т. е. как бы увеличивает энергию осциллятора на $\hbar\omega$, в связи с чем его называют *оператором рождения*[1]).

---

[1]) Полностью смысл названий «оператор рождения» и «оператор уничтожения» будет раскрыт при рассмотрении вторичного квантования (см. § 50).

Найдем коммутатор операторов $\hat{a}$ и $\hat{a}^+$:

$$[\hat{a},\ \hat{a}^+] = \hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} =$$
$$= {}^1/_2\,[(\xi + \partial/\partial\xi)(\xi - \partial/\partial\xi) - (\xi - \partial/\partial\xi)(\xi + \partial/\partial\xi)] =$$
$$= {}^1/_2\,[(\xi^2 + \partial/\partial\xi\cdot\xi - \xi\cdot\partial/\partial\xi - \partial^2/\partial\xi^2) -$$
$$- (\xi^2 - \partial/\partial\xi\cdot\xi + \xi\cdot\partial/\partial\xi - \partial^2/\partial\xi^2)] =$$
$$= \partial/\partial\xi\cdot\xi - \xi\cdot\partial/\partial\xi = 1 \qquad (27.7)$$

(ср. с коммутатором операторов $\partial/\partial x$ и x, стр. 49). Таким образом, коммутатор равен единице:

$$[\hat{a},\ \hat{a}^+] = \hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} = 1. \qquad (27.8)$$

Заменив в квадратных скобках выражения (27.7) минус на плюс, получим, что

$$\hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a} = \xi^2 - \partial^2/\partial\xi^2.$$

Легко убедиться в том, что полученный нами оператор пропорционален гамильтониану осциллятора, выраженному через переменную ξ. Действительно,

$$\hat{H} = \frac{p_x^2}{2m_0} + \frac{m_0\omega^2x^2}{2} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m_0\omega^2x^2}{2}.$$

Произведя замену $\xi = x\sqrt{m_0\omega/\hbar}$, придем к выражению

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}\left(\xi^2 - \frac{\partial^2}{\partial\xi^2}\right),$$

из которого следует, что

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a}). \qquad (27.9)$$

Приняв во внимание правило коммутации (27.8), можно представить гамильтониан в виде

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}\hat{a}^+ - {}^1/_2), \qquad (27.10)$$

либо в виде

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^+\hat{a} + {}^1/_2). \qquad (27.11)$$

В соответствии со смыслом гамильтониана

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \qquad (27.12)$$

где ψ_n — собственная функция осциллятора, E_n — его энергия. Попробуем подействовать оператором $\hat{H}$ на функцию $\hat{a}\psi_n$, получающуюся в результате действия

оператора $\hat{a}$ на функцию ψ_n. Взяв гамильтониан в виде (27.10), получим

$$\hat{H}(\hat{a}\psi_n) = \hbar\omega(\hat{a}\hat{a}^+ - {}^1/_2)(\hat{a}\psi_n) = \hbar\omega(\hat{a}\hat{a}^+\hat{a}\psi_n - {}^1/_2\hat{a}\psi_n) = \\ = \hat{a}\hbar\omega[(\hat{a}^+\hat{a} + {}^1/_2) - 1]\psi_n.$$

Мы придали выражению такой вид, чтобы можно было, воспользовавшись формулой (27.11), написать:

$$\hat{H}(\hat{a}\psi_n) = \hat{a}(\hat{H} - \hbar\omega)\psi_n = \hat{a}(\hat{H}\psi_n) - \hbar\omega\hat{a}\psi_n.$$

Наконец, сделав подстановку (27.12), придем к соотношению

$$\hat{H}(\hat{a}\psi_n) = \hat{a}(E_n\psi_n) - \hbar\omega\hat{a}\psi_n = E_n\hat{a}\psi_n - \hbar\omega\hat{a}\psi_n,$$

из которого следует уравнение

$$\hat{H}(\hat{a}\psi_n) = (E_n - \hbar\omega)(\hat{a}\psi_n).$$

Результат, к которому мы пришли, означает, что функция $\hat{a}\psi_n$ является собственной функцией ψ_m осциллятора, отвечающей собственному значению энергии $E_m = E_n - \hbar\omega$. Пронумеровав состояния осциллятора в порядке возрастания их энергии и допустив, что между E_n и E_m нет других разрешенных значений энергии, мы должны положить $m = n - 1$. В результате окажется, что

$$\hat{a}\psi_n = C\psi_{n-1}, \quad E_{n-1} = E_n - \hbar\omega. \tag{27.13}$$

Коэффициент C нужно определить так, чтобы функции ψ_n и ψ_{n-1} были нормированы на единицу. Таким образом, мы доказали правильность утверждения, что действие оператора $\hat{a}$ превращает функцию ψ_n в ψ_{n-1} (см. (27.5)).

Теперь попробуем подействовать оператором $\hat{H}$ на функцию $\hat{a}^+\psi_n$. Оператор возьмем в виде (27.11)

$$\hat{H}(\hat{a}^+\psi_n) = \hbar\omega(\hat{a}^+\hat{a} + {}^1/_2)(\hat{a}^+\psi_n) = \\ = \hat{a}^+\hbar\omega[(\hat{a}\hat{a}^+ - {}^1/_2) + 1]\psi_n = \hat{a}^+(\hat{H} + \hbar\omega)\psi_n = \\ = \hat{a}^+(E_n + \hbar\omega)\psi_n = (E_n + \hbar\omega)(\hat{a}^+\psi_n).$$

Полученный результат означает, что

$$\hat{a}^+\psi_n = C'\psi_{n+1}, \quad E_{n+1} = E_n + \hbar\omega. \tag{27.14}$$

Таким образом, мы доказали утверждение, содержащееся в формуле (27.6).

Вычислим диагональный матричный элемент оператора $\hat{H}$, взяв этот оператор в виде (27.11)

$$H_{nn} = \hbar\omega \langle \psi_n | (\hat{a}^+\hat{a} + {}^1/_2)\,\psi_n \rangle = \hbar\omega \langle \psi_n | \hat{a}^+ (\hat{a}\psi_n) \rangle + \\ + (\hbar\omega/2) \langle \psi_n | \psi_n \rangle = \hbar\omega \langle \hat{a}\psi_n | \hat{a}\psi_n \rangle + \hbar\omega/2 = \\ = \hbar\omega \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{a}\psi_n|^2 \, d\xi + \hbar\omega/2$$

(см. формулы (10.3) и (27.4)). Итак, мы пришли к соотношению

$$E_n = H_{nn} = \hbar\omega \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{a}\psi_n|^2 \, d\xi + \hbar\omega/2, \qquad (27.15)$$

из которого видно, что энергия осциллятора не может быть меньше $\hbar\omega/2$.

Припишем состоянию с наименьшей энергией индекс $n = 0$. Соответствующей ему функцией будет ψ_0. Состояний с меньшей энергией не существует. Поэтому для всех отрицательных k функции $\psi_k \equiv 0$. В частности, тождественно равна нулю и ψ_{-1}. Напишем уравнение (27.13) для $n = 0$:

$$\hat{a}\psi_0 = C\psi_{-1} \equiv 0. \qquad (27.16)$$

Подстановка в (27.15) значения (27.16) для $\hat{a}\psi_0$ дает для $E_0 = H_{00}$ значение $\hbar\omega/2$. Интервал между соседними уровнями, как мы установили, равен $\hbar\omega$. Следовательно,

$$E_n = (n + {}^1/_2)\,\hbar\omega. \qquad (27.17)$$

Сопоставление выражений (27.15) и (27.17) приводит к заключению, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{a}\psi_n|^2 \, d\xi = n.$$

Заменив, согласно (27.13), $\hat{a}\psi_n$ через $C\psi_{n-1}$, получим соотношение

$$|C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_{n-1}|^2 \, d\xi = n.$$

Если предположить, что ψ_{n-1} нормирована на единицу, для $|C|$ получается значение, равное $\sqrt{n}$. Ввиду

произвольности фазового множителя положим C равным $\sqrt{n}$. Подстановка этого значения в (27.13) приводит к формуле (27.5).

Чтобы найти значение коэффициента C' в формуле (27.14), подставим в выражение для H_{nn} оператор $\hat{H}$ в виде (27.10)

$$H_{nn} = \hbar\omega \langle \psi_n | (\hat{a}\hat{a}^+ - {}^1/_2)\, \psi_n \rangle =$$
$$= \hbar\omega \langle \psi_n | \hat{a}\,(\hat{a}^+\psi_n) \rangle - \hbar\omega/2 = \hbar\omega \langle \hat{a}^+\psi_n | \hat{a}^+\psi_n \rangle - \hbar\omega/2.$$

Таким образом,

$$H_{nn} = \hbar\omega \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{a}^+\psi_n|^2\, d\xi - \hbar\omega/2.$$

Сопоставление этого выражения с (27.17) дает, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{a}^+\psi_n|^2\, d\xi = n + 1,$$

откуда с учетом (27.14)

$$|C'|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_{n+1}|^2\, d\xi = n + 1.$$

Следовательно, для константы C' в формуле (27.14) получается значение $\sqrt{n+1}$, и мы приходим к соотношению (27.6).

Подставив в уравнение (27.16) выражение (27.2) для $\hat{a}$, получим следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial\psi_0}{\partial\xi} + \xi\psi_0 = 0, \quad \text{или} \quad \frac{\psi_0'}{\psi_0} = -\xi.$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\psi_0 = Ae^{-\xi^2/2}.$$

Из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_0|^2\, d\xi = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi = |A|^2 \sqrt{\pi} = 1$$

получается, что $A = \pi^{-1/4}$ (опускаем множитель вида $e^{i\alpha}$). Таким образом,

$$\psi_0 = \pi^{-1/4} e^{-\xi^2/2}$$

(ср. с $\psi_0(\xi)$, получающейся из формулы (25.12) при $n=0$).

Остальные функции можно получить из ψ_0 последовательным действием оператора $\hat{a}^+$. Из (27.6) следует формула

$$\psi_{n+1}=\left(1/\sqrt{n+1}\right)\hat{a}^+\psi_n,$$

с помощью которой получаем, что

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{0+1}}\hat{a}^+\psi_0=\frac{1}{\sqrt{1!}}\hat{a}^+\psi_0,$$

$$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{1+1}}\hat{a}^+\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2!}}\hat{a}^+(\hat{a}^+\psi_0)=\frac{1}{\sqrt{2!}}(\hat{a}^+)^2\psi_0,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\psi_n=\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots=\frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^+)^n\psi_0,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Использованный нами прием нахождения функций ψ_n по существу совпадает со способом, которым были определены ψ_n в предыдущем параграфе. Однако мы сочли целесообразным, несмотря на их сходство, изложить оба способа.

Глава VI

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

§ 28. Введение

Точное решение уравнения Шредингера возможно только для небольшого числа простейших силовых полей. Большинство задач квантовой механики допускает лишь приближенное решение. Довольно часто оказывается, что реальные физические системы не очень сильно отличаются от идеализированных систем, допускающих точное решение. В этих случаях приближенное решение задачи о собственных функциях и собственных значениях сводится к нахождению поправок к точному решению идеализированной задачи. Общий метод вычисления этих поправок называется *теорией возмущений.*

Таким образом, теория возмущения представляет собой один из методов приближенного решения задач квантовой механики, применимый в тех случаях, когда отклонение рассматриваемой системы от системы, допускающей точное решение, можно представить в виде малой добавки (возмущения) к гамильтониану невозмущенной системы.

Представив поправки к собственным функциям и собственным значениям в виде суммы величин разного порядка малости, вычисляют сначала поправки того же порядка малости, что и возмущение, затем поправки, квадратичные по возмущению, и т. д. Следовательно, метод теории возмущений представляет собой по существу метод последовательных приближений.

Теория возмущений подразделяется на *стационарную* и *нестационарную*. Стационарная теория (или теория возмущений для стационарных состояний) имеет дело с возмущениями, не зависящими от времени. Нестационарная теория (которую называют

также *методом вариации постоянных*), рассматривает системы, гамильтониан которых зависит явно от времени.

§ 29. Возмущения, не зависящие от времени

В этом параграфе мы изложим основы теории возмущений для стационарных задач с дискретным спектром энергии. Для того чтобы состояния рассматриваемой физической системы были стационарными, ее гамильтониан $\hat{H}$ не должен содержать явно времени.

Теория возмущений может быть применена для решения данной задачи в том случае, если гамильтониан $\hat{H}$ допускает разбиение на два слагаемых:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{29.1}$$

где $\hat{H}_0$ есть гамильтониан задачи, допускающей точное решение, а $\hat{V}$ — малая добавка, называемая *оператором возмущения* (точный смысл определения «малая» выяснится в дальнейшем). Оператор $\hat{H}_0$ мы будем называть *невозмущенным гамильтонианом*. Оба слагаемых, по предположению, не зависят явно от времени.

Собственные функции оператора $\hat{H}_0$ будем обозначать символом $\psi_n^{(0)}$, а собственные значения — символом $E_n^{(0)}$. Предполагается, что эти собственные значения являются невырожденными. Имеет место соотношение

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}. \tag{29.2}$$

Собственные функции и собственные значения оператора $\hat{H}$ обозначим соответственно ψ_n и E_n. Приняв во внимание (29.1), можно написать

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\,\psi_n = E_n\psi_n. \tag{29.3}$$

По предположению, уравнение (29.2) имеет точное решение, уравнение же (29.3) точного решения не допускает. Будем искать приближенное решение последнего уравнения в виде рядов:

$$E_n = E_n^{(0)} + \Delta E_n^{(1)} + \Delta E_n^{(2)} + \ldots, \tag{29.4}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \Delta\psi_n^{(1)} + \Delta\psi_n^{(2)} + \ldots, \tag{29.5}$$

где $\Delta E_n^{(1)}$ и $\Delta\psi_n^{(1)}$ — поправки того же порядка малости, что и возмущение, $\Delta E_n^{(2)}$ и $\Delta\psi_n^{(2)}$ — поправки, квадратичные по возмущению, и т. д.

Разложим функцию ψ_n по собственным функциям $\psi_k^{(0)}$ невозмущенного оператора $\hat{H}_0$:

$$\psi_n = \sum_k c_{nk}\psi_k^{(0)}\,{}^{1)} \qquad (n = 1,\ 2,\ \ldots). \tag{29.6}$$

Задача нахождения функций (29.5) сводится к отысканию коэффициентов c_{nk}. Приближенные значения этих коэффициентов будем также искать в виде рядов

$$c_{nk} = c_{nk}^{(0)} + \Delta c_{nk}^{(1)} + \Delta c_{nk}^{(2)} + \ldots \tag{29.7}$$

Подстановка выражения (29.7) в формулу (29.6) дает

$$\psi_n = \sum_k c_{nk}^{(0)}\psi_k^{(0)} + \sum_k \Delta c_{nk}^{(1)}\psi_k^{(0)} + \sum_k \Delta c_{nk}^{(2)}\psi_k^{(0)} + \ldots \tag{29.8}$$

В нулевом приближении $\psi_n = \psi_n^{(0)}$ (см. (29.5)). Чтобы получить такой результат, нужно положить $c_{nk}^{(0)} = \delta_{nk}$. Поэтому ряд (29.7) выглядит следующим образом:

$$c_{nk} = \delta_{nk} + \Delta c_{nk}^{(1)} + \Delta c_{nk}^{(2)} + \ldots \tag{29.9}$$

Для того чтобы сделать нагляднее порядок каждого приближения, введем обозначение

$$\hat{V} = \lambda\hat{W}, \tag{29.10}$$

где $\hat{W}$ — оператор того же порядка величины, что и $\hat{H}_0$, а λ — малый безразмерный параметр. При таком обозначении выражения, содержащие λ в первой степени, будут одинакового порядка малости с возмущением; выражения, содержащие λ^2, будут квадратичными по возмущению и т. д. В окончательных формулах мы перейдем от вспомогательного оператора $\hat{W}$ к оператору возмущения $\hat{V}$, заменив $\lambda\hat{W}$ через $\hat{V}$.

---

[1]) Следует иметь в виду, что величины c_{nk} нельзя рассматривать как элементы квадратной матрицы. Совокупность коэффициентов c_{nk} образует множество матриц-столбцов, отличающихся друг от друга значениями n.

Соответственно напишем ряды (29.4) и (29.9) в виде

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \ldots \tag{29.11}$$

$$c_{nk} = \delta_{nk} + \lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \ldots, \tag{29.12}$$

где $E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$, ... — величины одинакового порядка с $E_n^{(0)}$, $c_{nk}^{(1)}$, $c_{nk}^{(2)}$, ... — величины порядка единицы.

Подстановка ряда (29.12) в формулу (29.6) приводит к выражению

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_k c_{nk}^{(1)} \psi_k^{(0)} + \lambda^2 \sum_k c_{nk}^{(2)} \psi_k^{(0)} + \ldots \tag{29.13}$$

(ср. с (29.5)).

Замена оператора $\hat{V}$ выражением (29.10) приводит уравнение (29.3) к виду

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) \psi_n = E_n \psi_n. \tag{29.14}$$

Подставим в это уравнение выражения (29.11) и (29.13) для E_n и ψ_n. В результате получим соотношение

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) \Big(\psi_n^{(0)} + \lambda \sum_k c_{nk}^{(1)} \psi_k^{(0)} + \lambda^2 \sum_k c_{nk}^{(2)} \psi_k^{(0)} + \ldots \Big) = \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \ldots) \times \\ \times \Big(\psi_n^{(0)} + \lambda \sum_k c_{nk}^{(1)} \psi_k^{(0)} + \lambda^2 \sum_k c_{nk}^{(2)} \psi_k^{(0)} + \ldots \Big).$$

Раскрыв скобки, сгруппируем вместе члены одинакового порядка малости:

$$\hat{H}_0 \psi_0^n + \lambda \Big(\sum_k c_{nk}^{(1)} \hat{H}_0 \psi_k^{(0)} + \hat{W} \psi_n^{(0)} \Big) + \\ + \lambda^2 \Big(\sum_k c_{nk}^{(2)} \hat{H}_0 \psi_k^{(0)} + \sum_k c_{nk}^{(1)} \hat{W} \psi_k^{(0)} \Big) + \ldots = \\ = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda \Big(E_n^{(0)} \sum_k c_{nk}^{(1)} \psi_k^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \Big) + \\ + \lambda^2 \Big(E_n^{(0)} \sum_k c_{nk}^{(2)} \psi_k^{(0)} + E_n^{(1)} \sum_k c_{nk}^{(1)} \psi_k^{(0)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \Big) + \ldots$$

Заменим в соответствии с (29.2) выражения вида $\hat{H}_0 \psi_l^{(0)}$ через $E_l^{(0)} \psi_l^{(0)}$ (в результате чего первые члены сократятся), а затем умножим обе части равенства

скалярно на $\psi_m^{(0)}$:

$$\lambda\left(\sum_k c_{nk}^{(1)} E_k^{(0)} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \psi_k^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \widehat{W} \psi_n^{(0)} \right\rangle\right) +$$
$$+ \lambda^2 \left(\sum_k c_{nk}^{(2)} E_k^{(0)} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \psi_k^{(0)} \right\rangle + \sum_k c_{nk}^{(1)} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \widehat{W} \psi_k^{(0)} \right\rangle\right) + \ldots =$$
$$= \lambda \left(E_n^{(0)} \sum_k c_{nk}^{(1)} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \psi_k^{(0)} \right\rangle + E_n^{(1)} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle\right) +$$
$$+ \lambda^2 \left(E_n^{(0)} \sum_k c_{nk}^{(2)} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \psi_k^{(0)} \right\rangle + \right.$$
$$\left. + E_n^{(1)} \sum_k c_{nk}^{(1)} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \psi_k^{(0)} \right\rangle + E_n^{(2)} \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle\right) + \ldots \qquad (29.15)$$

Выражение

$$W_{mk} = \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \widehat{W} \psi_k^{(0)} \right\rangle \qquad (29.16)$$

есть матричный элемент оператора $\widehat{W}$ в «$E^{(0)}$-представлении». Воспользовавшись обозначением (29.16) и учтя, что $\left\langle \psi_r^{(0)} \middle| \psi_s^{(0)} \right\rangle = \delta_{rs}$, приведем формулу (29.15) к виду

$$\lambda\left(\sum_k c_{nk}^{(1)} E_k^{(0)} \delta_{mk} + W_{mn}\right) +$$
$$+ \lambda^2 \left(\sum_k c_{nk}^{(2)} E_k^{(0)} \delta_{mk} + \sum_k c_{nk}^{(1)} W_{mk}\right) + \ldots =$$
$$= \lambda \left(E_n^{(0)} \sum_k c_{nk}^{(1)} \delta_{mk} + E_n^{(1)} \delta_{mn}\right) +$$
$$+ \lambda^2 \left(E_n^{(0)} \sum_k c_{nk}^{(2)} \delta_{mk} + E_n^{(1)} \sum_k c_{nk}^{(1)} \delta_{mk} + E_n^{(2)} \delta_{mn}\right) + \ldots$$

В суммах, содержащих δ_{mk}, отлично от нуля только слагаемое с $k = m$. Следовательно,

$$\lambda \left(c_{nm}^{(1)} E_m^{(0)} + W_{mn}\right) + \lambda^2 \left(c_{nm}^{(2)} E_m^{(0)} + \sum_k c_{nk}^{(1)} W_{mk}\right) + \ldots =$$
$$= \lambda \left(E_n^{(0)} c_{nm}^{(1)} + E_n^{(1)} \delta_{mn}\right) +$$
$$+ \lambda^2 \left(E_n^{(0)} c_{nm}^{(2)} + E_n^{(1)} c_{nm}^{(1)} + E_n^{(2)} \delta_{mn}\right) + \ldots \qquad (29.17)$$

Приравняв коэффициенты при одинаковых степенях λ в левой и правой частях равенства (29.17), получим ряд алгебраических уравнений

$$W_{mn} = \left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right) c_{nm}^{(1)} + E_n^{(1)} \delta_{nm}, \qquad (29.18)$$

$$\sum_k c_{nk}^{(1)} W_{mk} = \left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right) c_{nm}^{(2)} + E_n^{(1)} c_{nm}^{(1)} + E_n^{(2)} \delta_{nm}, \qquad (29.19)$$

. . . .

Положив в уравнении (29.18) $m=n$, получим, что

$$E_n^{(1)}=W_{nn}, \tag{29.20}$$

откуда следует, что в первом приближении

$$E_n=E_n^{(0)}+\lambda E_n^{(1)}=E_n^{(0)}+\lambda W_{nn}=E_n^{(0)}+V_{nn} \tag{29.21}$$

(см. (29.11) и (29.10)). Заметим, что поправка первого приближения к $E_n^{(0)}$, равная

$$\Delta E_n^{(1)}=V_{nn}=\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{V}\psi_n^{(0)}\right\rangle, \tag{29.22}$$

есть не что иное, как среднее значение возмущения в состоянии, описываемом невозмущенной функцией $\psi_n^{(0)}$.

Положив в (29.18) $m\neq n$, придем к соотношению $W_{mn}=\left(E_n^{(0)}-E_m^{(0)}\right)c_{nm}^{(1)}$, из которого

$$c_{nm}^{(1)}=\frac{W_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}} \qquad (m\neq n). \tag{29.23}$$

Таким образом, в первом приближении

$$c_{nm}=c_{nm}^{(0)}+\lambda c_{nm}^{(1)}=\frac{V_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}} \qquad (m\neq n). \tag{29.24}$$

Эта формула дает значения всех коэффициентов c_{nm}, кроме c_{nn}. Последний коэффициент нужно выбрать таким, чтобы функция ψ_n была нормированной с точностью до членов порядка λ.

Подставив (29.24) в выражение (29.6), получим

$$\psi_n=c_{nn}\psi_n^{(0)}+\sum_m{}' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)} \tag{29.25}$$

(штрих при знаке суммы указывает, что берутся только слагаемые с $m\neq n$). Вычислим скалярный квадрат функции (29.25), представив V_{mn}

в виде $V_{mn} = \lambda W_{mn}$:

$$\langle\psi_n | \psi_n\rangle = \left\langle\left(c_{nn}\psi_n^{(0)} + \lambda \sum_m{}' \frac{W_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}\right)\middle|\left(c_{nn}\psi_n^{(0)} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \lambda \sum_k{}' \frac{W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}\right)\right\rangle =$$

$$= \left\langle c_{nn}\psi_n^{(0)} \middle| c_{nn}\psi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda \sum_k{}' \left\langle c_{nn}\psi_n^{(0)} \middle| \frac{W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}\right\rangle +$$

$$+ \lambda \sum_m{}' \left\langle \frac{W_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \middle| c_{nn}\psi_n^{(0)}\right\rangle +$$

$$+ \lambda^2 \sum_{m,k}{}' \left\langle \frac{W_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \middle| \frac{W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}\right\rangle. \qquad (29.26)$$

Первое слагаемое полученного нами выражения равно $\left\langle c_{nn}\psi_n^{(0)} \middle| c_{nn}\psi_n^{(0)}\right\rangle = c_{nn}^* c_{nn} \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(0)}\right\rangle = c_{nn}^* c_{nn} = |c_{nn}|^2$. Второе слагаемое можно преобразовать к виду

$$\lambda \sum_k{}' c_{nn}^* \frac{W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_k^{(0)}\right\rangle.$$

Поскольку при суммировании исключается значение $k = n$, все члены последней суммы равны нулю (из-за δ_{nk}). Аналогично можно показать равенство нулю и суммы $\sum_m{}'$ в выражении (29.26).

Мы хотим отнормировать функцию ψ_n с точностью до членов порядка λ. Поэтому пропорциональным λ^2 членом в (29.26) можно пренебречь. Таким образом, мы приходим к выводу, что с требуемой точностью $\langle\psi_n|\psi_n\rangle = |c_{nn}|^2$. Следовательно, для того чтобы функция ψ_n была нормирована, модуль c_{nn} должен равняться единице: $|c_{nn}|^2 = 1$. Поскольку пси-функция определяется с точностью до произвольного фазового множителя, можно положить[1]) $c_{nn} = 1$. Заметим, что в соответствии с (29.12) равенство c_{nn} единице означает, что

$$c_{nn}^{(1)} = 0. \qquad (29.27)$$

---

[1]) Допустим, что $c_{nn} = e^{-i\alpha}$. Тогда, умножив ψ_n на фазовый множитель $e^{i\alpha}$, мы сделаем c_{nn} равным единице.

Положив в (29.25) $c_{nn} = 1$, получим окончательное выражение для ψ_n в первом приближении:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_m{}' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}. \tag{29.28}$$

Итак, в первом приближении собственные значения и собственные функции оператора (29.1) вычисляются по формулам (29.21) и (29.28).

Перейдем к нахождению энергии во втором приближении. Положив в уравнении (29.19) $m = n$, найдем, что

$$\sum_k c_{nk}^{(1)} W_{nk} = E_n^{(1)} c_{nn}^{(1)} + E_n^{(2)},$$

откуда

$$E_n^{(2)} = -E_n^{(1)} c_{nn}^{(1)} + c_{nn}^{(1)} W_{nn} + \sum_k{}' c_{nk}^{(1)} W_{nk}$$

(мы выделили из суммы член с $k = n$). Однако $c_{nn}^{(1)} = 0$ (см. (29.27)). Следовательно,

$$E_n^{(2)} = \sum_k{}' c_{nk}^{(1)} W_{nk}.$$

Подстановка значения (29.23) для $c_{nk}^{(1)}$ дает

$$E_n^{(2)} = \sum_k{}' \frac{W_{nk} W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$

Согласно (29.11) квадратичная по возмущению поправка к энергии равна

$$\Delta E_n^{(2)} = \lambda^2 E_n^{(2)} =$$
$$= \sum_k{}' \frac{(\lambda W_{nk})(\lambda W_{kn})}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_k{}' \frac{V_{nk} V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_k{}' \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

(в силу эрмитовости $V_{kn} = V_{nk}^*$). Таким образом,

$$\Delta E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{29.29}$$

(мы обозначили немой индекс буквой m вместо k, чтобы обозначения в формулах (29.28) и (29.29) совпадали). Прибавив найденную поправку к

выражению (29.21), найдем энергию во втором приближении

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \qquad (29.30)$$

Энергия основного состояния минимальна. Поэтому, если индекс n примет значение, отвечающее основному состоянию, то во всех слагаемых выражения (29.29) будет $E_n^{(0)} < E_m^{(0)}$. Отсюда следует, что поправка второго порядка к энергии основного состояния всегда отрицательна.

Вычислять пси-функции во втором приближении мы не станем, так как на практике обычно ограничиваются вычислением энергии во втором приближении, а пси-функций — в первом приближении. Однако в некоторых случаях приходится прибегать и к приближениям более высоких порядков.

Изложенный метод может привести к правильному результату в том случае, если ряд последовательных приближений будет сходящимся[1]). Необходимым условием сходимости является малость каждой последующей поправки по сравнению с предыдущей. Из формулы (29.30) легко заключить, что для того, чтобы $\Delta E_n^{(2)}$ была много меньше $\Delta E_n^{(1)}$, должно иметь место неравенство

$$|V_{nm}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}| \qquad (29.31)$$

для всех $m \neq n$. Таким образом, условие применимости теории возмущений заключается в требовании, чтобы недиагональные элементы матрицы V были малы по сравнению с разностями соответствующих значений невозмущенной энергии.

При наличии вырождения одно и то же значение энергии реализуется в нескольких различных состояниях, например в n-м и m-м $(E_n^{(0)} = E_m^{(0)})$. Поэтому в формулах (29.28) и (29.30) появляются бесконечно большие слагаемые. Следовательно, изложенный в этом параграфе метод расчета при наличии вырождения неприменим.

---

[1]) Иногда первые приближения теории возмущений дают хорошие результаты и в тех случаях, когда ряд расходится.

В качестве иллюстрации к изложенному методу расчета рассмотрим возмущение уровней энергии гармонического осциллятора при сообщении потенциальной энергии малой добавки, квадратичной по x. Этот пример, в частности, интересен тем, что позволяет получить точные значения энергии возмущенной задачи и сравнить их с приближенными значениями, полученными методом теории возмущений.

Напомним, что уровни осциллятора не вырождены, так что все формулы настоящего параграфа справедливы. В рассматриваемом примере

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar}{2m_0}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{ax^2}{2} \qquad (a = m_0\omega^2),$$

$$\hat{V} = \frac{bx^2}{2} \qquad (b \ll a),$$

$$E_n^{(0)} = (n + {}^1/_2)\,\hbar\omega$$

(см. § 25).

Матричные элементы V_{nm} можно представить следующим образом:

$$V_{nm} = (b/2)(x^2)_{nm} = (b/2)\sum_k x_{nk}x_{km} \qquad (29.32)$$

(см. формулу (10.31)). В § 26 было установлено, что отличны от нуля лишь те матричные элементы x_{nm}, у которых индексы отличаются на единицу, причем $x_{n,\,n-1} = x_{n-1,\,n} = \sqrt{n\hbar/2m_0\omega}$ (см. (26.14) и (26.12)). Следовательно, отличными от нуля будут только те слагаемые в (29.32), у которых k удовлетворяет одному из соотношений:

$$k = n + 1 = m + 1, \quad k = n + 1 = m - 1,$$

$$k = n - 1 = m + 1, \quad k = n - 1 = m - 1.$$

Первое и четвертое соотношения реализуются при $m = n$, второе — при $m = n + 2$, третье — при $m = n - 2$. Таким образом, отличны от нуля лишь три матричных элемента:

$$V_{n,\,n-2} = (b/2)\,x_{n,\,n-1}x_{n-1,\,n-2} = \alpha\sqrt{n(n-1)},$$

$$V_{n,\,n} = (b/2)(x_{n,\,n-1}x_{n-1,\,n} + x_{n,\,n+1}x_{n+1,\,n}) = \alpha(2n + 1),$$

$$V_{n,\,n+2} = (b/2)\,x_{n,\,n+1}x_{n+1,\,n+2} = \alpha\sqrt{(n+1)(n+2)},$$

где $\alpha = (b/2)(\hbar/2m_0\omega) = \hbar\omega\,(b/4a)$.

Подстановка этих матричных элементов в формулы (29.22) и (29.29) приводит к следующему значению энергии (напомним, что $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} = (n-m)\hbar\omega$):

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \alpha(2n+1) + \frac{\alpha^2 n(n-1)}{2\hbar\omega} - \frac{\alpha^2(n+1)(n+2)}{2\hbar\omega}.$$

Подставив значение α и произведя преобразования, получим

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\left(1 + \frac{b}{2a} - \frac{b^2}{8a^2}\right). \qquad (29.33)$$

Вместе с тем гамильтониан

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{(a+b)x^2}{2}$$

описывает осциллятор с частотой $\omega' = \sqrt{(a+b)/m_0}$, так что точное значение энергии «возмущенной» системы равно

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{\frac{a+b}{m_0}} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{\left(\frac{a}{m_0}\right)\left(1 + \frac{b}{a}\right)} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\sqrt{1 + \frac{b}{a}}.$$

Разложив это выражение по степеням малой величины b/a, придем к формуле

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\left(1 + \frac{b}{2a} - \frac{b^2}{8a^2} + \frac{b^3}{16a^3} - \ldots\right).$$

Сравнение с (29.33) показывает, что значение энергии, полученное методом теории возмущений, представляет собой разложение точного выражения для энергии по степеням b/a, взятое с точностью до членов второго порядка малости.

§ 30. Случай двух близких уровней

В случае, когда среди собственных значений оператора $\hat{H}_0$ имеется хотя бы одно значение $E_m^{(0)}$, близкое к $E_n^{(0)}$, условие (29.31) не выполняется, поправки

к $\psi_n^{(0)}$ и $E_n^{(0)}$, вычисленные по формулам (29.28) и (29.29), оказываются большими и пользоваться этими формулами нельзя. Однако если число уровней $E_m^{(0)}$, близких к $E_n^{(0)}$, невелико, оказывается возможным так изменить способ вычислений, чтобы предотвратить появление больших поправок. Покажем это на примере двух близких уровней.

Итак, допустим, что уровни $E_1^{(0)}$ и $E_2^{(0)}$ расположены близко друг к другу, а все остальные уровни лежат далеко от них. В этом случае вклад функции $\psi_2^{(0)}$ в поправку первого приближения к функции $\psi_1^{(0}$ будет велик (см. (29.28)). Равно будет велик вклад функции $\psi_1^{(0)}$ в поправку к $\psi_2^{(0)}$. Поэтому целесообразно уже в нулевом приближении искать решение в виде

$$\psi = a\psi_1^{(0)} + b\psi_2^{(0)}. \qquad (30.1)$$

Подставив это значение в уравнение $\hat{H}\psi = E\psi$ (где $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$), получим

$$a\hat{H}\psi_1^{(0)} + b\hat{H}\psi_2^{(0)} = aE\psi_1^{(0)} + bE\psi_2^{(0)}.$$

Умножим это соотношение скалярно сначала на $\psi_1^{(0)}$, а затем на $\psi_2^{(0)}$. В результате получится два уравнения

$$aH_{11} + bH_{12} = aE, \quad aH_{21} + bH_{22} = bE, \qquad (30.2)$$

где

$$H_{mn} = \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}\psi_n^{(0)}\rangle =$$
$$= \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}_0\psi_n^{(0)}\rangle + \langle\psi_m^{(0)}|\hat{V}\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\delta_{mn} + V_{mn}. \qquad (30.3)$$

Преобразуем уравнения (30.2) следующим образом:

$$\begin{aligned}(H_{11} - E)a + H_{12}b = 0,\\ H_{21}a + (H_{22} - E)b = 0.\end{aligned} \qquad (30.4)$$

Для того чтобы эта система имела ненулевые решения, ее определитель должен быть равен нулю. Отсюда вытекает квадратное уравнение для нахожде-

ния E:

$$(H_{11}-E)(H_{22}-E)-H_{12}H_{21}=0, \text{ или}$$

$$E^2-(H_{11}+H_{22})E+(H_{11}H_{22}-H_{12}H_{21})=0.$$

Корнями этого уравнения будут

$$\begin{aligned} E_1 &= {}^1/_2\left[(H_{11}+H_{22})+\sqrt{(H_{11}-H_{22})^2+4\,|H_{12}|^2}\right], \\ E_2 &= {}^1/_2\left[(H_{11}+H_{22})-\sqrt{(H_{11}-H_{22})^2+4\,|H_{12}|^2}\right] \end{aligned} \qquad (30.5)$$

(в силу эрмитовости $H_{12}=H_{21}^*$).

Исследуем выражения (30.5) в двух предельных случаях.

1. Предположим, что

$$|H_{11}-H_{22}| \gg |H_{12}|. \qquad (30.6)$$

В соответствии с (30.3) это означает, что

$$\left|(E_1^{(0)}+V_{11})-(E_2^{(0)}+V_{22})\right| \approx \left|E_1^{(0)}-E_2^{(0)}\right| \gg |V_{12}|,$$

т. е. выполняется условие (29.31) применимости обычной теории возмущений, рассмотренной в предыдущем параграфе. В самом грубом приближении можно отбросить $4|H_{12}|^2$ под корнем в (30.5). Тогда получим

$$E_1=H_{11}=E_1^{(0)}+V_{11}, \quad E_2=H_{22}=E_2^{(0)}+V_{22},$$

т. е. значения энергии в первом приближении обычной теории возмущений. В менее грубом приближении, т. е. применив формулу $\sqrt{1+x}\approx 1+{}^1/_2x$ $(x \ll 1)$, получим

$$\begin{aligned} E_1 &= {}^1/_2\left[(H_{11}+H_{22})+(H_{11}-H_{22})+\frac{2\,|H_{12}|^2}{H_{11}-H_{22}}\right]= \\ &= H_{11}+\frac{|H_{12}|^2}{H_{11}-H_{22}}=E_1^{(0)}+V_{11}+\frac{|V_{12}|^2}{E_1^{(1)}-E_2^{(1)}}, \end{aligned} \qquad (30.7)$$

где $E_n^{(1)}=E_n^{(0)}+V_{nn}$.

Аналогично

$$E_2=E_2^{(0)}+V_{22}+\frac{|V_{21}|^2}{E_1^{(1)}-E_2^{(1)}}. \qquad (30.8)$$

Найденные значения E_1 и E_2 практически совпадают с получаемыми во втором порядке по формулам

обычной теории возмущений. Отличие состоит в том, что в знаменателе стоит разность энергий не нулевого, а первого приближения и, кроме того, отсутствуют слагаемые с $m > 2$. Однако, по предположению, все остальные уровни лежат далеко от $E_1^{(0)}$ и $E_2^{(0)}$, так что их вкладом в сумму можно пренебречь.

2. Предположим, что

$$|H_{11} - H_{22}| \ll |H_{12}|. \tag{30.9}$$

В этом случае с точностью до членов первого порядка малости

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \left\{ |H_{12}| + \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{8|H_{12}|} \right\}.$$

Исследуем, в каком соотношении находятся разность значений энергии, определяемых формулами (30.5), и разность $H_{11} - H_{22}$. С этой целью положим

$$H_{11} = H_0 + \gamma x, \quad H_{22} = H_0 - \gamma x, \tag{30.10}$$

где γ — постоянный коэффициент, x — независимая переменная. Тогда

$$H_{11} - H_{22} = 2\gamma x,$$
$$H_{11} + H_{22} = 2H_0.$$

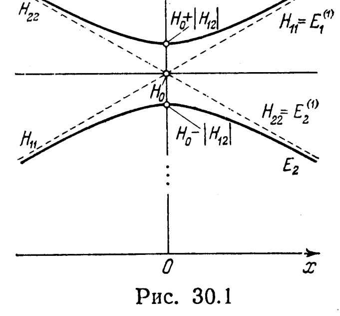


Рис. 30.1

Произведя соответствующие замены в формулах (30.5), получим:

$$E_1 = H_0 + \sqrt{4\gamma^2 x^2 + |H_{12}|^2}, \quad E_2 = H_0 - \sqrt{4\gamma^2 x^2 + |H_{12}|^2}. \tag{30.11}$$

На рис. 30.1 показаны графики функций (30.11) (сплошные линии) и функций (30.10) (штриховые линии) для некоторого фиксированного значения $|H_{12}|$. Разность ординат сплошной и ближайшей штриховой линий дает поправку второго порядка к значениям энергии. Отметим, что поправки второго порядка всегда увеличивают расстояние между уровнями. В связи с этим иногда говорят об «отталкивании

уровней», понимая под этим увеличение расстояния между двумя близкими уровнями, возникающее в результате учета в гамильтониане тех членов, которые отбрасывались в более упрощенной задаче.

Из рис. 30.1 видно, что даже в том случае, когда разность $H_{11}-H_{22}$ обращается в нуль, между E_1 и E_2 существует различие, равное $2|H_{12}|=2|V_{12}|$.

Найдем пси-функции, отвечающие значениям энергии E_1 и E_2. Для этого надо определить значения коэффициентов a и b в формуле (30.1). Согласно первому[1]) из уравнений (30.4)

$$a/b=H_{12}/(E-H_{11}).$$

Подставив сюда E_1 и E_2, определяемые выражениями (30.5), получим два значения отношения a/b:

$$\left(\frac{a}{b}\right)_{1,2}=\frac{2H_{12}}{(H_{11}-H_{22})\left\{-1\pm\sqrt{1+[2H_{12}/(H_{11}-H_{22})]^2}\right\}} \tag{30.12}$$

(индексу 1 при a/b соответствует плюс перед корнем, индексу 2 — минус). Если ввести обозначение

$$\operatorname{tg}2\alpha=2H_{12}/(H_{11}-H_{22}), \tag{30.13}$$

формула (30.12) примет вид

$$(a/b)_{1,2}=\operatorname{tg}2\alpha/\left[-1\pm\sqrt{1+\operatorname{tg}^2 2\alpha}\right].$$

Упростив это выражение с помощью тригонометрических преобразований, получим

$$(a/b)_1=\operatorname{ctg}\alpha,\quad (a/b)_2=-\operatorname{tg}\alpha. \tag{30.14}$$

Для того чтобы функция (30.1) была нормированной, должно выполняться соотношение

$$a^2+b^2=1. \tag{30.15}$$

Очевидно, что условия (30.14) и (30.15) будут выполнены, если положить

$$a_1=\cos\alpha,\quad b_1=\sin\alpha;\qquad a_2=-\sin\alpha,\quad b_2=\cos\alpha.$$

Поставив эти значения в формулу (30.1), получим нормированные пси-функции, отвечающие значениям

---

[1]) Тот же результат получится, если выразить отношение a/b из второго уравнения.

энергии E_1 и E_2:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \psi_1^{(0)} \cos\alpha + \psi_2^{(0)} \sin\alpha,\\ \psi_2 &= -\psi_1^{(0)} \sin\alpha + \psi_2^{(0)} \cos\alpha.\end{aligned} \qquad (30.16)$$

Согласно (30.13) в случае, когда имеет место неравенство (30.6), $\operatorname{tg} 2\alpha \approx 0$ и, следовательно, $\psi_1 = \psi_1^{(0)}$, а $\psi_2 = \psi_2^{(0)}$, т. е. новые функции совпадают с исходными. В случае, когда имеет место неравенство (30.9), $\operatorname{tg} 2\alpha \approx \infty$, т. е. $\alpha = \pi/4$ и, следовательно функции $\psi_1^{(0)}$ и $\psi_2^{(0)}$ входят в ψ_1 и ψ_2 с одинаковым весом.

Из сказанного вытекает, что среди значений энергии

$$E_1,\ E_2,\ E_3^{(0)},\ E_4^{(0)},\ \ldots$$

не будет близких друг к другу. Следовательно, эти значения и соответствующие им функции

$$\psi_1,\ \psi_2,\ \psi_3^{(0)},\ \psi_4^{(0)},\ \ldots$$

можно использовать в качестве нулевого приближения при вычислении по формулам (29.28) и (29.29) пси-функций в первом приближении и поправок к энергиям во втором приближении.

Этот же прием можно использовать в том случае, если $E_1 = E_2$, т. е. имеется двукратно вырожденный уровень с функциями $\psi_{11}^{(0)}$ и $\psi_{12}^{(0)}$. Все формулы этого параграфа остаются справедливыми, если в них под $\psi_1^{(0)}$ понимать $\psi_{11}^{(0)}$, а под $\psi_2^{(0)}$ — функцию $\psi_{12}^{(0)}$.

§ 31. Стационарная теория возмущений при наличии вырождения

Изложенный в предыдущем параграфе способ применяется и в том случае, когда все уровни вырождены, причем кратность вырождения больше двух.

Допустим, что невозмущенный уровень $E_n^{(0)}$ имеет кратность вырождения, равную s_n[1]) (разные уровни могут иметь неодинаковую кратность вырождения).

---

[1]) Чтобы не усложнять обозначений, мы будем индекс n при s писать не всегда.

Это означает, что энергия $E_n^{(0)}$ реализуется в s_n различных состояниях, описываемых функциями

$$\psi_{n1}^{(0)},\ \psi_{n2}^{(0)},\ \ldots,\ \psi_{nk}^{(0)},\ \ldots,\ \psi_{ns_n}^{(0)}. \qquad (31.1)$$

Систему функций (31.1) мы будем обозначать символом $\psi_{nk}^{(0)}\left(k=1,\ \ldots,\ s_n\right)$ и рассматривать как исходную в данной задаче. Недостаток этих функций заключается в том, что под влиянием слабого возмущения они изменяются очень сильно (из-за нулей, возникающих в знаменателе формулы (29.28)).

В силу принципа суперпозиции вместо функций (31.1) можно взять любые s_n независимых линейных комбинаций этих функций, т. е. s_n выражений вида

$$\psi_{ni}^{(0)}=\sum_{k=1}^{s} c_{nik}^{(0)}\psi_{nk}^{(0)} \qquad \left(i=1,\ 2,\ \ldots,\ s_n\right) \qquad (31.2)$$

(ср. с (30.1)). Попытаемся выбрать эти выражения так, чтобы соответствующие им значения возмущенной энергии оказались несовпадающими[1]). Удовлетворяющую этому требованию совокупность функций (31.2) мы будем называть правильной. Для правильных функций характерно то, что их изменение под влиянием слабого возмущения является малым.

Исходные функции (31.1) принадлежат значению энергии $E_n^{(0)}$ и, следовательно, удовлетворяют уравнению

$$\hat{H}_0\psi_{nk}^{(0)}=E_n^{(0)}\psi_{nk}^{(0)} \qquad \left(k=1,\ 2,\ \ldots,\ s_n\right), \qquad (31.3)$$

где $\hat{H}_0$ — невозмущенный гамильтониан. Правильные функции (31.2) также принадлежат значению энергии $E_n^{(0)}$ и удовлетворяют аналогичному уравнению

$$\hat{H}_0\psi_{ni}^{(0)}=E_n^{(0)}\psi_{ni}^{(0)} \qquad \left(i=1,\ 2,\ \ldots,\ s_n\right). \qquad (31.4)$$

Заметим, что независимость энергии состояния $\psi_{ni}^{(0)}$ от индекса i может рассматриваться как вырождение по «квантовому числу» i.

---

[1]) Все s_n функций (31.2) так же, как и функции (31.1) удовлетворяют уравнению $\hat{H}_0\psi=E\psi$, так что невозмущенные значения энергии для них совпадают.

Одна из задач, которую нам надлежит решить, заключается в нахождении правильных функций нулевого приближения, т. е. таких значений коэффициентов $c_{nik}^{(0)}$, при которых функции (31.2) будут мало изменяться под воздействием возмущения. При отсутствии вырождения такая задача не возникала — исходные функции $\psi_n^{(0)}$ (см. § 29) были правильными и могли быть взяты в качестве нулевого приближения.

Первый шаг, который мы можем предпринять, заключается в нахождении функций нулевого приближения (т. е. правильных функций $\psi_{ni}^{(0)}$) и поправок первого порядка $\Delta E_n^{(1)}$ к значениям энергии $E_n^{(0)}$. Для этого подставим в уравнение Шредингера, написанное для оператора $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, пси-функции в нулевом приближении и значения энергии, взятые в первом приближении. В результате получится соотношение:

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{V}\right)\psi_{ni}^{(0)} = \left(E_n^{(0)} + \Delta E_n^{(1)}\right)\psi_{ni}^{(0)} \qquad \left(i = 1,\ 2,\ \ldots,\ s_n\right),$$

которое с учетом (31.4) упрощается следующим образом:

$$\hat{V}\psi_{ni}^{(0)} = \Delta E_n^{(1)}\psi_{ni}^{(0)} \qquad \left(i = 1,\ 2,\ \ldots,\ s_n\right). \qquad (31.5)$$

Подставив сюда выражение (31.2) для $\psi_{ni}^{(0)}$, получим равенство:

$$\sum_{k=1}^{s} c_{nik}^{(0)}\hat{V}\psi_{nk}^{(0)} = \sum_{k=1}^{s} \Delta E_n^{(1)} c_{nik}^{(0)}\psi_{nk}^{(0)} \qquad \left(i = 1,\ 2,\ \ldots,\ s_n\right).$$

Умножим скалярно обе части этого равенства на исходную функцию $\psi_{nm}^{(0)}$ (m-ю функцию из совокупности (31.1)):

$$\sum_{k=1}^{s} c_{nik}^{(0)}\left\langle\psi_{nm}^{(0)}\middle|\hat{V}\psi_{nk}^{(0)}\right\rangle = \sum_{k=1}^{s} \Delta E_n^{(1)} c_{nik}^{(0)}\left\langle\psi_{nm}^{(0)}\middle|\psi_{nk}^{(0)}\right\rangle$$
$$(i,\ m = 1,\ 2,\ \ldots,\ s_n).$$

Функции $\psi_{nk}^{(0)}$ предполагаются нормированными: $\left\langle\psi_{nm}^{(0)}\middle|\psi_{nk}^{(0)}\right\rangle = \delta_{mk}$. Следовательно, полученное соотно-

шение можно представить в виде

$$\sum_{k=1}^{s} c_{nik}^{(0)} V_{nm,\,nk} = \sum_{k=1}^{s} \Delta E_n^{(1)} c_{nik}^{(0)} \delta_{mk} \qquad (i,\ m=1,\ 2,\ \ldots,\ s_n), \tag{31.6}$$

где

$$V_{nm,\,nk} = \left\langle \psi_{nm}^{(0)} \middle| \hat{V} \psi_{nk}^{(0)} \right\rangle \qquad (m,\ k=1,\ 2,\ \ldots,\ s_n) \tag{31.7}$$

есть матричный элемент оператора возмущения, вычисленный с помощью исходных функций (31.1).

Перенеся все члены соотношения (31.6) в левую часть равенства, получим совокупность s_n^2 уравнений

$$\sum_{k=1}^{s} \left(V_{nm,\,nk} - \delta_{mk} \Delta E_n^{(1)}\right) c_{nik}^{(0)} = 0 \qquad (i,\ m=1,\ 2,\ \ldots,\ s_n), \tag{31.8}$$

отличающихся друг от друга значениями индексов i и m. Отобрав из этой совокупности все уравнения с одинаковым значением индекса i ($i = \text{const}$, $m = 1,$ $2, \ldots, s_n$), получим систему s_n линейных однородных уравнений с s_n неизвестными $c_{nik}^{(0)}$ $(i = \text{const},\ k = 1,$ $2, \ldots, s_n)$. Эти неизвестные являются коэффициентами в выражении (31.2) для $\psi_{ni}^{(0)}$ с данным значением i. Следовательно, решив такую систему, мы найдем правильную функцию $\psi_{ni}^{(0)}$. Решив все s_n систем (для $i = 1, 2, \ldots, s_n$), найдем все s_n функций $\psi_{ni}^{(0)}$ $(i = 1,\ 2,\ \ldots,\ s_n)$.

Зафиксируем i и напишем s_n уравнений вида (31.8) (для $m = 1, 2, \ldots, s_n$) в развернутом виде:

$$\begin{aligned}
&\left(V_{n1,\,n1} - \Delta E_n^{(1)}\right) c_{ni1}^{(0)} + V_{n1,\,n2} c_{ni2}^{(0)} + \ldots + V_{n1,\,ns} c_{nis}^{(0)} = 0,\\
&V_{n2,\,n1} c_{ni1}^{(0)} + \left(V_{n2,\,n2} - \Delta E_n^{(1)}\right) c_{ni2}^{(0)} + \ldots + V_{n2,\,ns} c_{nis}^{(0)} = 0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&V_{ns,\,n1} c_{ni1}^{(0)} + V_{ns,\,n2} c_{ni2}^{(0)} + \ldots + \left(V_{ns,\,ns} - \Delta E_n^{(1)}\right) c_{nis}^{(0)} = 0.
\end{aligned} \tag{31.9}$$

Для того чтобы система линейных однородных уравнений имела ненулевые решения, определитель

системы должен быть равен нулю:

$$\begin{vmatrix} V_{n1,n1}-\Delta E_n^{(1)} & V_{n1,n2} & \dots & V_{n1,ns} \\ V_{n2,n1} & V_{n2,n2}-\Delta E_n^{(1)} & \dots & V_{n2,ns} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ V_{ns,n1} & V_{ns,n2} & \dots & V_{ns,ns}-\Delta E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \tag{31.10}$$

Раскрыв определитель, получим алгебраическое уравнение s_n-й степени относительно неизвестной $\Delta E_n^{(1)}$. Это уравнение называется *секулярным* или *вековым*[1]).

Секулярное уравнение имеет, вообще говоря, s_n различных вещественных корней: $\Delta E_{ni}^{(1)}$ $(i=1, 2, \dots, s_n)$. В частном случае некоторые корни могут оказаться кратными. При отсутствии кратных корней невозмущенный s_n-кратно вырожденный уровень $E_n^{(0)}$ расщепляется под воздействием возмущения $\hat{V}$ на s_n несовпадающих подуровней

$$E_{ni}^{(0)} = E_n^{(0)} + \Delta E_{ni}^{(1)} \quad (i = 1, 2, \dots, s_n). \tag{31.11}$$

Таким образом, возмущение снимает вырождение по «квантовому числу» i (см. текст, следующий за формулой (31.4)). При наличии кратных корней секулярного уравнения снятие вырождения будет частичным.

Подставив в (31.9) значение $\Delta E_n^{(1)}$, равное $\Delta E_{n1}^{(1)}$ $(i=1)$, получим систему уравнений, имеющую ненулевые решения $c_{n1k}^{(0)}$ $(k = 1, 2, \dots, s_n)$. Подстановка этих значений в (31.2) даст функцию $\psi_{n1}^{(0)}$ — функцию возмущенного состояния с энергией $E_{n1}^{(0)}$ в нулевом приближении. Подставив в (31.9) последовательно $\Delta E_{n2}^{(1)}$, $\Delta E_{n3}^{(1)}$ и т. д., получим остальные функции $\psi_{ni}^{(0)}$.

Определив описанным выше способом правильные функции нулевого приближения $\psi_{ni}^{(0)}$, можно перейти к нахождению вида пси-функций в первом приближении.

Прежде всего отметим, что вычисленная с помощью правильных функций матрица $V_{nm,nk}$ (см.

1) Название заимствовано из небесной механики.

(31.7)) будет диагональной. Действительно, правильные функции удовлетворяют уравнению (31.5), т. е. $\hat{V}\psi_{nk}^{(0)} = \Delta E_{nk}^{(1)}\psi_{nk}^{(0)}$. Следовательно,

$$V_{nm,\,nk} = \left\langle \psi_{nm}^{(0)} \,\middle|\, \hat{V}\psi_{nk}^{(0)} \right\rangle = \left\langle \psi_{nm}^{(0)} \,\middle|\, \Delta E_{nk}^{(1)}\psi_{nk}^{(0)} \right\rangle = \Delta E_{nk}^{(1)}\delta_{nm,\,nk}, \tag{31.12}$$

откуда вытекает, что недиагональные элементы матрицы равны нулю, а диагональные представляют собой соответствующие поправки первого порядка к энергетическим уровням:

$$\Delta E_{nm}^{(1)} = V_{nm,\,nm} \quad (m = 1,\ 2,\ \ldots,\ s_n). \tag{31.13}$$

Определитель (31.10) сводится в этом случае к выражению

$$\left(V_{n1,\,n1} - \Delta E_n^{(1)}\right)\left(V_{n2,\,n2} - \Delta E_n^{(1)}\right) \ldots \left(V_{ns,\,ns} - \Delta E_n^{(1)}\right) = 0.$$

Теперь будем действовать по той же схеме, которая была принята в § 29. Нахождение функций ψ_{ni} сведем к отысканию коэффициентов разложения этих функций по правильным функциям нулевого приближения $\psi_{kp}^{(0)}$:

$$\psi_{ni} = \sum_{kp} c_{ni,\,kp}\psi_{kp}^{(0)} \quad \left(n = 1,\ 2,\ \ldots,\ i = 1,\ 2,\ \ldots,\ s_n\right) \tag{31.14}$$

(ср. с (29.6)). В этой сумме индекс k пробегает значения: 1, 2, ..., n, ..., а индекс p при заданном k — значения: 1, 2, ..., s_k. Полное число слагаемых равно: $s_1 + s_2 + \ldots + s_n + \ldots$

Собственные значения энергии и коэффициенты $c_{ni,\,kp}$ представим в виде рядов, аналогичных (29.11) и (29.12):

$$E_{ni} = E_{ni}^{(0)} + \lambda E_{ni}^{(1)} + \lambda^2 E_{ni}^{(2)} + \ldots, \tag{31.15}$$

$$c_{ni,\,kp} = \delta_{ni,\,kp} + \lambda c_{ni,\,kp}^{(1)} + \lambda^2 c_{ni,\,kp}^{(2)} + \ldots \tag{31.16}$$

Символ Кронекера отличен от нуля при условии, что $n = k$, $i = p$.

Далее подставим в уравнение Шредингера для оператора $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{W}$ выражение (31.15)

для E_{ni} и (31.14) для ψ_{ni} (в последнем нужно заменить коэффициенты рядами (31.16)), затем умножим получившееся соотношение на $\psi^{(0)}_{ml}$ и т. д.

Из сказанного ясно, что формулы, к которым мы придем, будут отличаться от формул, полученных в § 29, лишь тем, что вместо индекса n будет стоять двойной индекс ni, вместо k — kp и вместо m — ml. В частности, замена n на ni в (29.21) приводит к результату:

$$E_{ni} = E^{(0)}_{ni} + V_{ni,\,ni}, \tag{31.17}$$

совпадающему с (31.13). Требование, чтобы ψ_{ni} были нормированы с точностью до членов порядка λ, приведет к условию

$$c^{(1)}_{ni,\,ni} = 0 \tag{31.18}$$

(см. (29.27)).

Напишем аналоги формул (29.18) и (29.19):

$$W_{ml,\,ni} = \left(E^{(0)}_{ni} - E^{(0)}_{ml}\right) c^{(1)}_{ni,\,ml} + E^{(1)}_{ni}\delta_{ni,\,ml}, \tag{31.19}$$

$$\sum_{kp} c^{(1)}_{ni,\,kp} W_{ml,\,kp} = \left(E^{(0)}_{ni} - E^{(0)}_{ml}\right) c^{(2)}_{ni,\,ml} + E^{(1)}_{ni} c^{(1)}_{ni,\,ml} + E^{(2)}_{ni}\delta_{ni,\,ml}. \tag{31.20}$$

Положив в формуле (31.19) $m \neq n$, получим

$$c^{(1)}_{ni,\,ml} = \frac{W_{ml,\,ni}}{E^{(0)}_{ni} - E^{(0)}_{ml}} \quad (m \neq n) \tag{31.21}$$

(ср. с (29.23)). Теперь напишем (31.20) для $m = n$, $l \neq i$:

$$\sum_{kp} c^{(1)}_{ni,\,kp} W_{nl,\,kp} = E^{(1)}_{ni} c^{(1)}_{ni,\,nl} \tag{31.22}$$

(вследствие вырождения $E^{(0)}_{ni} = E^{(0)}_{nl}$).

Согласно (31.13) $E^{(1)}_{ni} = W_{ni,\,ni}$ (напомним, что $\Delta E^{(1)} = \lambda E^{(1)}$, $\hat{V} = \lambda \hat{W}$). Осуществим в (31.22) такую замену и, кроме того, выделим из суммы по индексам k и p те слагаемые, у которых $k = n$:

$$\sum_{p} c^{(1)}_{ni,\,np} W_{nl,\,np} + \sum_{\substack{kp \\ (k \neq n)}} c^{(1)}_{ni,\,kp} W_{nl,\,kp} = W_{ni,\,ni} c^{(1)}_{ni,\,nl}.$$

Матрица $W_{nl,\,np}$, как и матрица $V_{nl,\,np}$, диагональна (см. (31.12)). Поэтому в сумме по p отлично от нуля

только одно слагаемое (у которого $p = l$), причем это слагаемое равно $c^{(1)}_{ni,\,nl} W_{nl,\,nl}$. С учетом этого обстоятельства можно написать, что

$$c^{(1)}_{ni,\,nl} = \frac{1}{W_{ni,\,ni} - W_{nl,\,nl}} \sum_{\substack{kp \\ (k \neq n)}} c^{(1)}_{nl,\,kp} W_{nl,\,kp}.$$

Наконец, подставив вместо $c^{(1)}_{ni,\,kp}$ его значение, вытекающее из (31.21), получим формулу

$$c^{(1)}_{ni,\,nl} = \frac{1}{W_{ni,\,ni} - W_{nl,\,nl}} \sum_{\substack{kp \\ (k \neq n)}} \frac{W_{nl,\,kp} W_{kp,\,ni}}{E^{(0)}_{ni} - E^{(0)}_{kp}} \qquad (i \neq l). \tag{31.23}$$

Формулы (31.21) и (31.23) дают значения всех коэффициентов $c^{(1)}_{ni,\,ml}$, кроме $c^{(1)}_{ni,\,ni}$, но последний, как мы знаем, равен нулю (см. (31.18)). Таким образом, мы имеем возможность написать выражение для пси-функции в первом приближении:

$$\psi_{ni} = \psi^{(0)}_{ni} + \sum_{\substack{ml \\ (m \neq n)}} \frac{V_{ml,\,ni}}{E^{(0)}_{ni} - E^{(0)}_{ml}} \psi^{(0)}_{ml} + \\ + \sum_{\substack{l \\ (l \neq i)}} \frac{1}{V_{ni,\,ni} - V_{nl,\,nl}} \sum_{\substack{kp \\ (k \neq n)}} \frac{V_{nl,\,kp} V_{kp,\,ni}}{E^{(0)}_{ni} - E^{(0)}_{kp}} \psi^{(0)}_{nl} \tag{31.24}$$

(ср. с (29.28)).

Найдем поправку к энергии во втором приближении. Для этого воспользуемся соотношением (31.20), положив в нем $m = n$ и $l = i$:

$$\sum_{kp} c^{(1)}_{ni,\,kp} W_{ni,\,kp} = E^{(1)}_{ni} c^{(1)}_{ni,\,ni} + E^{(2)}_{ni}. \tag{31.25}$$

Отсюда с учетом (31.18) получаем, что

$$E^{(2)}_{ni} = \sum_{p} c^{(1)}_{ni,\,np} W_{ni,\,np} + \sum_{\substack{kp \\ (k \neq n)}} c^{(1)}_{ni,\,kp} W_{ni,\,kp}$$

(мы разбили сумму, стоящую слева в (31.25), на две суммы). Все слагаемые первой суммы равны нулю: при $p = i$ из-за $c^{(1)}_{ni,\,ni}$, при $p \neq i$ из-за диагональности матрицы $W_{ni,\,np}$. Поэтому, подставив во вторую

сумму значения (31.21) для коэффициентов $c^{(1)}_{ni,\,kp}$, получим для поправки к энергиям во втором приближении следующую формулу:

$$\Delta E^{(2)}_{ni} = \lambda^2 E^{(2)}_{ni} = \sum_{\substack{kp \\ (k \neq n)}} \frac{V_{ni,\,kp} V_{kp,\,ni}}{E^{(0)}_{ni} - E^{(0)}_{kp}}. \qquad (31.26)$$

§ 32. Примеры на применение стационарной теории возмущений

В качестве примеров на применение стационарной теории возмущений рассмотрим эффект Зеемана для частицы без спина и эффект Штарка для водородного атома.

Начнем с эффекта Зеемана. Рассмотрим частицу, отличающуюся от электрона только тем, что ее спин равен нулю. Пусть эта частица движется в кулоновском поле атомного ядра. Тогда гамильтониан частицы имеет вид

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m_e} \hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{Ze^2}{r}. \qquad (32.1)$$

В § 24 было найдено, что собственные значения такого оператора определяются выражением (24.23), а собственные функции имеют вид

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

(см. (24.27)).

Найдем, как изменятся значения энергии, если подействовать на систему ядро — частица однородным постоянным магнитным полем **B**. Для этого надо знать выражение гамильтониана для заряженной частицы, движущейся в электромагнитном поле. В § 70 тома 1 было выяснено, что функция Гамильтона для частицы с зарядом e (а не $-e$, как у нашей частицы) определяется выражением

$$H = \frac{1}{2m_e}\left(\mathbf{P} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + e\varphi, \qquad (32.2)$$

где **P** — обобщенный импульс частицы, **A** и φ — векторный и скалярный потенциалы поля в точке, в которой находится частица (см. т. 1, формулу (70.12)).

Обобщенному импульсу **P** сопоставляется такой же оператор $-i\hbar\nabla$, как и обычному импульсу **p**.

Поэтому вместо $\hat{\mathbf{P}}$ пишут $\hat{\mathbf{p}}$. В координатном представлении векторному потенциалу, как и всякой другой функции координат, сопоставляется оператор $\hat{\mathbf{A}} = \mathbf{A}$. В соответствии с этим гамильтониан определяется выражением

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e}\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + e\varphi. \tag{32.3}$$

Раскрыв скобки, получим

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e}\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{e}{2m_e c}\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} - \frac{e}{2m_e c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2m_e c^2}\mathbf{A}^2 + e\varphi. \tag{32.4}$$

Легко найти, что коммутатор операторов $\hat{\mathbf{p}}$ и $\mathbf{A}$ равен

$$[\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{A}] = \hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} - \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla\mathbf{A}. \tag{32.5}$$

Поэтому, заменив $\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A}$ через $\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} - i\hbar\nabla\mathbf{A}$, можно привести (32.4) к виду

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e}\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{e}{m_e c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + i\hbar\nabla\mathbf{A} + \frac{e^2}{2m_e c^2}\mathbf{A}^2 + e\varphi. \tag{32.6}$$

Напомним, что это выражение гамильтониана получено для частицы с зарядом e. Мы рассматриваем движение частицы с зарядом $-e$. Для такой частицы гамильтониан (32.6) нужно записать следующим образом:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e}\hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e}{m_e c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + i\hbar\nabla\mathbf{A} + \frac{e^2}{2m_e c^2}\mathbf{A}^2 - e\varphi. \tag{32.7}$$

В § 47 тома 1 было показано, что векторный потенциал однородного постоянного поля $\mathbf{B}$, направленного по оси z, можно представить формулами

$$A_x = -{}^1/_2 By, \quad A_y = {}^1/_2 Bx, \quad A_z = 0. \tag{32.8}$$

Определим вид гамильтониана (32.7) для данного случая. Легко видеть, что для потенциала с компонентами (32.8) $\nabla\mathbf{A} = 0$. Следовательно, третий член в (32.7) исчезает. Далее, согласно (32.8),

$$\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} = -{}^1/_2 By \cdot \hat{p}_x + {}^1/_2 Bx \cdot \hat{p}_y = {}^1/_2 B(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = {}^1/_2 B\hat{M}_z \sim B \tag{32.9}$$

(см. (15.11)),

$$\mathbf{A}^2 = {}^1/_4 B^2 (x^2 + y^2) \sim B^2. \tag{32.10}$$

Если ограничиться рассмотрением слабых полей, то в формуле (32.7) четвертым членом, пропорциональным B^2, можно пренебречь по сравнению со вторым членом, пропорциональным B.

Отбросив в формуле (32.7) третье и четвертое слагаемые, а также подставив значение φ для поля ядра, придем к следующему выражению:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e}\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{Ze^2}{r} + \frac{e}{m_e c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} = \hat{H}_0 + \frac{e}{m_e c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} \tag{32.11}$$

(см. (32.1)). Таким образом, гамильтониан распался на сумму невозмущенного гамильтониана $\hat{H}_0$ и оператора возмущения:

$$\hat{V} = \frac{e}{m_e c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} = \frac{eB}{2m_e c}\hat{M}_z \tag{32.12}$$

(мы воспользовались соотношением (32.9)).

Значения энергии $E_n^{(0)}$ невозмущенных состояний определяются формулой (24.23), собственные функции $\psi_{nlm}^{(0)}$ — формулой (24.27), причем n-му значению энергии соответствует $\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$ функций, отличающихся значениями квантовых чисел l и m (имеет место вырождение по l и m).

При наличии вырождения поправки к энергии в первом приближении находятся из решения секулярного уравнения (31.10). Вычислять эти поправки непосредственно по формулам (31.13) и (31.12) с использованием функций (24.27) нельзя, так как может оказаться, что эти функции являются «неправильными» (напомним, что функции, фигурирующие в формуле (31.12), предполагаются «правильными»).

Для составления секулярного уравнения необходимо знать матричные элементы

$$V_{nlm,\,nl'm'} = \left\langle \psi_{nlm}^{(0)} \,\middle|\, \hat{V}\psi_{nl'm'}^{(0)} \right\rangle. \tag{32.13}$$

В § 23 было выяснено, что оператор (32.1) коммутирует с оператором $\hat{M}_z$. Поэтому функции ψ_{nlm} являются одновременно собственными функциями

оператора $\hat{M}_z$, т. е. удовлетворяют уравнению

$$\hat{M}_z \psi^{(0)}_{nlm} = m\hbar \psi^{(0)}_{nlm}.$$

Следовательно, $\hat{V}\psi^{(0)}_{nl'm'} = (eB/2m_e c)\hat{M}_z \psi^{(0)}_{nl'm'} = (eB/2m_e c) \times \times m\hbar \psi^{(0)}_{nl'm'}$. Подстановка этого выражения в (32.13) дает

$$V_{nlm,\, nl'm'} = (eB/2m_e c)\, m\hbar \delta_{nlm,\, nl'm'}. \qquad (32.14)$$

Оказалось, что при любом n матрица V диагональна. Это означает (см. текст, предшествующий формуле (31.12)), что по отношению к возмущению (32.12) функции (24.27) являются «правильными». В этом случае поправки к энергии в первом приближении равны диагональным матричным элементам (32.14), т. е.

$$\Delta E^{(1)}_{nlm} = \frac{e\hbar}{2m_e c} Bm = \mu_Б Bm, \qquad (32.15)$$

где $\mu_Б$ — магнетон Бора.

Мы выяснили, что при действии на атом (с бесспиновым электроном) магнитного поля энергия атома стала зависеть от квантового числа m (поэтому его и называют магнитным). Таким образом, магнитное поле снимает вырождение по m. Однако, поскольку поправка к энергии не зависит от квантового числа l, вырождение по l остается, так что в данном случае возмущение снимает вырождение только частично.

Теперь перейдем к рассмотрению эффекта Штарка. Путь на атом водорода действует слабое постоянное и однородное электрическое поле напряженности E, направленное вдоль оси z. Потенциал этого поля равен $\varphi = -Ez = -Er\cos\vartheta$. Следовательно, оператор возмущения имеет вид

$$\hat{V} = eEr\cos\vartheta. \qquad (32.16)$$

Вычисленные с помощью функций (24.27) матричные элементы оператора (32.16) выглядят следующим образом:

$$V_{nlm,\, nl'm'} = \langle \psi^{(0)}_{nlm} \,|\, eEr\cos\vartheta\, \psi^{(0)}_{nl'm'} \rangle =$$
$$= eE \int Y^*_{lm} Y_{l'm'} \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \int_0^\infty R_{nl} R_{nl'} r \cdot r^2\, dr. \qquad (32.17)$$

Основное состояние является невырожденным. Поэтому функция ψ_{100} является «правильной» и, согласно (31.13) (а также (29.22)),

$$\Delta E_1^{(1)} = V_{100,\,100} = \langle \psi_{100} |\, eEr \cos\vartheta\, \psi_{100} \rangle.$$

Подставив сюда ψ_{100} из (24.33), получим ($Z = 1$):

$$\Delta E_1^{(1)} = \frac{1}{\pi r_0^3} \int e^{-2r/r_0} eEr \cos\vartheta\, r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Так как $\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi} \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta = 0$, получается, что $\Delta E_1^{(1)} = 0$. Следовательно, для основного состояния атома водорода эффект Штарка первого порядка отсутствует.

Первое возбужденное состояние атома водорода ($n = 2$) четырехкратно вырождено — энергии E_2 соответствуют функции (см. (24.33)):

$$\begin{aligned}
\psi_{200} &= \frac{1}{r_0^{3/2} 4\sqrt{2\pi}} e^{-r/2r_0} \left(2 - \frac{r}{r_0}\right), \\
\psi_{211} &= -\frac{1}{r_0^{5/2} 8\sqrt{\pi}} e^{-r/2r_0} r e^{i\varphi} \sin\vartheta, \\
\psi_{210} &= \frac{1}{r_0^{3/2} 4\sqrt{2\pi}} e^{-r/2r_0} r \cos\vartheta, \\
\psi_{21-1} &= \frac{1}{r_0^{5/2} 8\sqrt{\pi}} e^{-r/2r_0} r e^{-i\varphi} \sin\vartheta.
\end{aligned} \tag{32.18}$$

Из шестнадцати матричных элементов $V_{2lm,\,2l'm'}$, которые можно получить с помощью функций (32.18), отличны от нуля только два, отвечающие $l \neq l'$ и $m = m'$. В этом можно убедиться непосредственной проверкой. Однако такой результат вытекает также из следующих соображений. В § 20 было показано, что четность функции $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ совпадает с четностью квантового числа l — это означает, что при замене: $\vartheta \to \pi - \vartheta$, $\varphi \to \varphi + \pi$ функция Y_{lm} умножается на $(-1)^l$. Радиальная функция $R_{nl}(r)$ является четной (при инверсии r не изменяется). Функция $\cos\vartheta$ является нечетной. Следовательно, четность подынтегральной функции в (32.17) равна $l + l' + 1$. Интегрирование нечетной функции углов по

$d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ в пределах полного телесного угла 4π дает нуль. Таким образом, интеграл отличен от нуля лишь для четных значений $l + l' + 1$, т. е. для $l \neq l'$. Далее, при $m \neq m'$ выражение (32.17) будет содержать множитель

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi}\, d\varphi = 0 \quad \text{при } m \neq m'.$$

Итак, отличны от нуля лишь элементы $V_{200,\,210}$ и $V_{210,\,200}$. Они имеют значение

$$V_{200,\,210} = V_{210,\,200} = \frac{1}{r_0^3 32\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi e^{-r/r_0} \frac{r}{r_0} \left(2 - \frac{r}{r_0}\right) \times$$
$$\times \cos\vartheta\, eEr \cos\vartheta \cdot 2\pi r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta = -3eEr_0. \qquad (32.19)$$

Заметим, что в данном случае матрица V недиагональна, так что по отношению к возмущению (32.16) функции (32.18) не являются «правильными» (напомним, что по отношению к возмущению (32.12) они были «правильными»).

Выбрав последовательность индексов: 200, 210, 211, 21—1, напишем секулярное уравнение (см. 31.10))

$$\begin{vmatrix} 0 - \Delta E & -3eEr_0 & 0 & 0 \\ -3eEr_0 & 0 - \Delta E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 - \Delta E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 - \Delta E \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрыв определитель, получим

$$(-\Delta E)^2 [(-\Delta E)^2 - (-3eEr_0)^2] = 0.$$

Корни этого уравнения равны

$$\Delta E_1 = 3eEr_0, \quad \Delta E_2 = -3eEr_0, \quad \Delta E_3 = \Delta E_4 = 0. \qquad (32.20)$$

Взяв ΔE_1, получим систему уравнений для определения коэффициентов c_{2lm} (см. (31.9))

$$\left.\begin{aligned} -3eEr_0 \cdot c_1 - 3eEr_0 \cdot c_2 &= 0, \\ -3eEr_0 \cdot c_1 - 3eEr_0 \cdot c_2 &= 0, \\ -3eEr_0 \cdot c_3 &= 0, \\ -3eEr_0 \cdot c_4 &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (32.21)$$

Отсюда $c_1 = -c_2$, $c_3 = c_4 = 0$. Таким образом, уровню $E_0 + \Delta E_1$ соответствует в нулевом приближении функция

$$\psi_1 = c(\psi_{200} - \psi_{210}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210}) = \\ = \frac{1}{r_0^{3/2} 8\sqrt{\pi}} e^{-r/2r_0}\left[2 - \frac{r}{r_0}(1 + \cos\vartheta)\right]. \qquad (32.22)$$

Составив систему, аналогичную (32.21), для $\Delta E_2 = -3eEr_0$, найдем, что $c_1 = c_2$, $c_3 = c_4 = 0$. Следовательно, уровню $E_0 + \Delta E_2$ соответствует функция

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210}) = \frac{1}{r_0^{3/2} 8\sqrt{\pi}} e^{-r/2r_0}\left[2 - \frac{r}{r_0}(1 - \cos\vartheta)\right]. \qquad (32.23)$$

Подстановка в систему (31.9) значения $\Delta E = 0$ дает, что $c_1 = c_2 = 0$, остальные коэффициенты остаются неопределенными, так что можно положить

$$\psi_3 = \psi_{211}, \quad \psi_4 = \psi_{21-1}. \qquad (32.24)$$

Совокупность функций (32.22)—(32.24) образует «правильную» систему функций нулевого приближения в случае, когда оператор возмущения имеет вид (32.16). С помощью этих функций поправки первого приближения к энергиям можно вычислять по формуле (31.13). Подставив, например, в эту формулу функцию (32.22), получим

$$\Delta E = \frac{eE}{r_0^3 64\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi e^{-r/r_0}\left[2 - \frac{r}{r_0}(1 + \cos\vartheta)\right]^2 \times \\ \times r\cos\vartheta \cdot 2\pi r^2 \sin\vartheta \, dr\, d\vartheta = 3eEr_0,$$

что совпадает с ΔE_1 из (32.20). Легко убедиться в том, что

$$\langle\psi_3|\hat{V}\psi_3\rangle = \langle\psi_4|\hat{V}\psi_4\rangle = 0,$$

где ψ_3 и ψ_4 определяются формулами (32.24). Этот результат также согласуется с (32.20).

Подводя итог, можно сказать, что из четырех вырожденных состояний, соответствующих $n = 2$, в первом приближении два состояния вообще не изменяются при воздействии слабого электрического поля.

Два других состояния, описываемые функциями (32.22) и (32.23), приобретают добавочную энергию $3eEr_0$ и $-3eEr_0$. Это можно интерпретировать так, что атом водорода в первом возбужденном состоянии ведет себя как диполь с моментом $3er_0$, способный ориентироваться параллельно полю (одно состояние), антипараллельно полю (одно состояние) и перпендикулярно к полю (два состояния).

§ 33. Возмущения, зависящие от времени

Пусть оператор возмущения $\hat{V}$ зависит явно от времени. Тогда гамильтониан рассматриваемой задачи

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \tag{33.1}$$

также содержит явно время. В этом случае нельзя говорить о поправках к собственным значениям энергии невозмущенных состояний, так как стационарных возмущенных состояний (т. е. состояний с постоянной энергией) не существует. Поэтому наша задача будет заключаться в приближенном вычислении пси-функций возмущенных состояний.

Указанную задачу мы будем решать, предполагая, что первоначально (при $t < 0$) рассматриваемая система находилась в одном из стационарных состояний, описываемом функцией $\psi_n^{(0)}$ невозмущенного оператора $\hat{H}_0$ (это означает, что $\hat{V}(t) \equiv 0$ при $t < 0$). В момент $t = 0$ на систему начинает действовать слабое возмущение. Вследствие малости этого возмущения пси-функцию возмущенного состояния можно считать мало изменяющейся с течением времени.

Пси-функции невозмущенной системы с учетом зависимости их от времени выглядят следующим образом:

$$\psi_n^{(0)}(x, t) = \psi_n^{(0)}(x)\, e^{-(i/\hbar) E_n t} \quad (n = 1, 2, \ldots) \tag{33.2}$$

(см. (5.6); под x подразумевается совокупность координат частиц, входящих в систему). Напомним, что функции $\psi_n^{(0)}(x)$ удовлетворяют уравнению

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)}(x) = E_n \psi_n^{(0)}(x),$$

а функции $\psi_n(x, t)$ — уравнению

$$\widehat{H}_0 \psi_n^{(0)}(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi_n^{(0)}(x, t)}{\partial t}. \qquad (33.3)$$

В отличие от предыдущего параграфа теперь стационарными состояниями (т. е. состояниями с определенной энергией) являются только невозмущенные состояния. Поэтому нет необходимости писать при значениях энергии вверху индекс (0).

Поскольку возмущенное состояние не стационарно, его пси-функцию нельзя представить в виде, аналогичном (33.2). Однако в силу полноты системы функций (33.2) функцию $\psi(x, t)$ можно в любой момент времени разложить в ряд по этим функциям, т. е. представить в виде

$$\psi(x, t) = \sum_k c_{nk}(t) \psi_k^{(0)}(x, t) = \sum_k c_{nk}(t) \psi_k^{(0)}(x) e^{-(i/\hbar) E_k t}, \qquad (33.4)$$

где коэффициенты $c_{nk}(t)$ зависят только от t. Если, как мы предположили, система находилась первоначально в стационарном состоянии $\psi_n^{(0)}(x, t)$, то в момент $t = 0$ должно выполняться условие: $\psi(x, 0) = \psi_n^{(0)}(x, 0)$. Согласно (33.4) это условие будет соблюдено, если

$$c_{nk}(0) = \delta_{nk}. \qquad (33.5)$$

Функция $\psi(x, t)$ является решением уравнения

$$[H_0 + \widehat{V}(t)] \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}. \qquad (33.6)$$

Подставим в это уравнение выражение (33.4) для $\psi(x, t)$:

$$[\widehat{H}_0 + \widehat{V}(t)] \sum_k c_{nk}(t) \psi_k^{(0)}(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_k c_{nk}(t) \psi_k^{(0)}(x, t).$$

В $\widehat{H}_0$ время явно не входит, в $\widehat{V}(t)$ время входит как параметр. Поэтому операторы $\widehat{H}_0$ и $\widehat{V}(t)$ не действуют на коэффициенты $c_{nk}(t)$. Следовательно, полученное нами уравнение можно преобразовать

следующим образом:

$$\sum_k c_{nk}(t)\,\hat{H}_0\,\psi_k^{(0)}(x,\ t)+\sum_k c_{nk}(t)\,\hat{V}(t)\,\psi_k^{(0)}(x,\ t)=$$
$$=\sum_k c_{nk}(t)\,i\hbar\,\frac{\partial\psi_k^{(0)}(x,\ t)}{\partial t}+i\hbar\sum_k\frac{dc_k(t)}{dt}\,\psi_k^{(0)}(x,\ t).$$

В силу (33.3) первую сумму в левой и правой частях равенства можно опустить. Оставшееся равенство умножим скалярно на $\psi_m^{(0)}(x,\ t)$:

$$\sum_k c_{nk}(t)\left\langle\psi_m^{(0)}(x,\ t)\,|\,\hat{V}(t)\,\psi_k^{(0)}(x,\ t)\right\rangle=$$
$$=i\hbar\sum_k\frac{dc_{nk}(t)}{dt}\left\langle\psi_m^{(0)}(x,\ t)\,|\,\psi_k^{(0)}(x,\ t)\right\rangle.$$

Наконец, введя обозначение

$$V_{mk}(t)=\left\langle\psi_m^{(0)}(x,\ t)\,|\,\hat{V}(t)\,\psi_k^{(0)}(x,\ t)\right\rangle \tag{33.7}$$

и приняв во внимание, что $\left\langle\psi_m^{(0)}(x,\ t)\,|\,\psi_k^{(0)}(x,\ t)\right\rangle=\delta_{mk}$, можно написать:

$$i\hbar\,\frac{dc_{nm}(t)}{dt}=\sum_k V_{mk}(t)\,c_{nk}(t). \tag{33.8}$$

Отметим, что определяемый формулой (33.7) матричный элемент возмущения можно записать следующим образом:

$$V_{mk}(t)=\left\langle\psi_m^{(0)}(x)\,e^{-(i/\hbar)E_mt}\,\middle|\,\hat{V}(t)\,\psi_k^{(0)}(x)\,e^{-(i/\hbar)E_kt}\right\rangle=$$
$$=e^{(i/\hbar)(E_m-E_k)t}\left\langle\psi_m^{(0)}(x)\,|\,\hat{V}(t)\,\psi_k^{(0)}(x)\right\rangle=e^{i\omega_{mk}t}\,v_{mk}(t), \tag{33.9}$$

где

$$\omega_{mk}=\frac{E_m-E_k}{\hbar}, \tag{33.10}$$

$$v_{mk}(t)=\left\langle\psi_m^{(0)}(x)\,|\,\hat{V}(t)\,\psi_k^{(0)}(x)\right\rangle. \tag{33.11}$$

Используя обозначения (33.10) и (33.11), можно написать:

$$V_{mk}(t)=v_{mk}(t)\,e^{i\omega_{mk}t}. \tag{33.12}$$

Вернемся к уравнению (33.8). Будем искать его решения в виде

$$c_{nm}(t) = c_{nm}^{(0)}(t) + \lambda c_{nm}^{(1)}(t) + \lambda^2 c_{nm}^{(2)}(t) + \ldots$$

Если в качестве нулевого приближения взять невозмущенную функцию $\psi_n^{(0)}(x, t)$, то $c_{nm}^{(0)}(t) = \delta_{nm}$ (см. (33.5)). Следовательно,

$$c_{nm}(t) = \delta_{nm} + \lambda c_{nm}^{(1)}(t) + \lambda^2 c_{nm}^{(2)}(t) + \ldots = \\ = \delta_{nm} + \Delta c_{nm}^{(1)}(t) + \Delta c_{nm}^{(2)}(t) + \ldots \quad (33.13)$$

Матричные элементы $V_{mk}(t)$ представим в виде $\lambda W_{mk}(t)$. Тогда уравнение (33.8) запишется следующим образом:

$$i\hbar\lambda \frac{dc_{nm}^{(1)}(t)}{dt} + i\hbar\lambda^2 \frac{dc_{nm}^{(2)}(t)}{dt} + \ldots = \\ = \lambda \sum_k W_{mk}(t)\,\delta_{nk} + \lambda^2 \sum_k W_{mk}(t)\, c_{nk}^{(1)}(t) + \ldots$$

Приравняв коэффициенты при одинаковых степенях λ, получим ряд уравнений [1]):

$$i\hbar \frac{dc_{nm}^{(1)}(t)}{dt} = W_{mn}(t), \quad (33.14)$$

$$i\hbar \frac{dc_{nm}^{(2)}(t)}{dt} = \sum_k W_{mk}(t)\, c_{nk}^{(1)}(t), \quad (33.15)$$

. . . .

Интегрирование этих уравнений дает для поправок к коэффициентам $c_{nm}^{(0)}(t) = \delta_{nm}$ следующие значения:

$$\Delta c_{nm}^{(1)} = \lambda c_{nm}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t V_{mn}(t)\,dt = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t v_{mn}(t)\, e^{i\omega_{mn}t}\,dt, \quad (33.16)$$

---

[1]) $\sum_k W_{mk}\delta_{nk} = W_{mn}$.

$$\Delta c_{nm}^{(2)} = \lambda^2 c_{nm}^{(2)} = -\frac{i}{\hbar}\sum_k \int_0^t V_{mk}(t')\,\Delta c_{nk}^{(1)}(t')\,dt' =$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_k \int_0^t V_{mk}(t') \left\{ \int_0^{t'} V_{kn}(t'')\,dt'' \right\} dt' =$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_k \int_0^t v_{mk}(t')\, e^{i\omega_{mk}t'} \left\{ \int_0^{t'} v_{kn}(t'')\, e^{i\omega_{kn}t''} dt'' \right\} dt' \qquad (33.17)$$

. . . .

(во избежание путаницы мы обозначили переменную интегрирования вместо t в одном случае t', в другом t''). Напомним, что n в этих формулах означает индекс первоначального, невозмущенного состояния.

Подставив вычисленные таким способом поправки в формулу (33.13), найдем коэффициенты разложения $c_{nm}(t)$, а следовательно, и саму возмущенную функцию (33.4). Таким образом, решение задачи сводится к нахождению матричных элементов (33.7) и вычислению интегралов (33.16), (33.17) и т. д.

Итак, с учетом формул (33.5), (33.16) и (33.17),

$$c_{nm}(t) = \delta_{nm} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t v_{mn}(t')\, e^{i\omega_{mn}t'} dt' +$$

$$+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_k \int_0^t v_{mk}(t')\, e^{i\omega_{mk}t'} \times$$

$$\times \left\{ \int_0^{t'} v_{kn}(t'')\, e^{i\omega_{kn}t''} dt'' \right\} dt' + \ldots \qquad (33.18)$$

Допустим, что в момент времени τ возмущение прекращает свое действие. Начиная с этого момента, коэффициенты разложения принимают постоянные значения $c_{nk}(\tau)$. Следовательно, при $t > \tau$ состояние системы ψ будет суперпозицией стационарных состояний:

$$\psi = \sum_k c_{nk}(\tau)\, \psi_k^{(0)}(x)\, e^{-(i/\hbar)E_k t}$$

(см. (33.4)). В этом случае вероятность P_{nm} того, что система находится в стационарном состоянии с энергией E_m, определяется квадратом модуля коэффициента $c_{nm}(\tau)$. Если ограничиться первым приближением, то, согласно (33.18),

$$c_{nm}(\tau) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^\tau v_{mn}(t)\, e^{i\omega_{mn}t}\,dt \qquad (m \neq n). \qquad (33.19)$$

Соответственно

$$P_{nm} = |c_{nm}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^\tau v_{mn}(t)\, e^{i\omega_{mn}t}\,dt\right|^2 \qquad (m \neq n). \qquad (33.20)$$

Выражение (33.20) определяет вероятность перехода системы из стационарного состояния $\psi_n^{(0)}(x)$ в стационарное состояние $\psi_m^{(0)}(x)$ $(m \neq n)$ за время действия возмущения.

Отметим, что полученное нами выражение для P_{nm} справедливо только в том случае, если матричные элементы $V_{mn}(t)$ и время возмущения τ достаточно невелики для того, чтобы поправки $\Delta c_{nm}(\tau)$ были малыми по сравнению с единицей.

Если $\hat{V}(0) = \hat{V}(\tau) = 0$ (соответственно равны нулю также $v_{mn}(0)$ и $v_{mn}(\tau)$), формулу (33.20) можно преобразовать, взяв интеграл по частям:

$$\int_0^\tau v_{mn}(t)\, e^{i\omega_{mn}t}\,dt =$$

$$= \frac{1}{i\omega_{mn}} v_{mn}(t)\, e^{i\omega_{mn}t}\Big|_0^\tau - \frac{1}{i\omega_{mn}}\int_0^\tau \frac{dv_{mn}}{dt}\, e^{i\omega_{mn}t}\,dt.$$

Первый член при подстановке пределов интегрирования обращается в нуль. Поэтому можно написать, что

$$P_{nm} = \frac{1}{\hbar^2\omega_{mn}^2}\left|\int_0^\tau \frac{dv_{mn}}{dt}\, e^{i\omega_{mn}t}\,dt\right|^2. \qquad (33.21)$$

До сих пор мы рассматривали простейший случай, когда оператор $\hat{H}_0$ обладает дискретным спектром

собственных значений. Соответственно выражение (33.20) дает вероятность перехода между состояниями, принадлежащими дискретному спектру. Больший интерес представляют переходы из состояния, принадлежащего дискретному спектру, в состояние, принадлежащее непрерывному спектру. Такие переходы возможны в том случае, когда спектр оператора $\hat{H}_0$ содержит как дискретные, так и непрерывные области. В этом случае вместо (33.4) получается формула

$$\psi(x, t) = \sum_k c_k(t)\,\psi_k^{(0)}(x, t) + \int c_\nu(t)\,\psi_\nu^{(0)}(x, t)\,d\nu, \tag{33.22}$$

где индекс ν характеризует состояние, принадлежащее непрерывной части спектра (см. (12.1)). После подстановки этого выражения в уравнение (33.6) и упрощений придем к соотношению

$$\sum_k c_k(t)\,\hat{V}\psi_k^{(0)}(x, t) + \int c_\nu(t)\,\hat{V}\psi_\nu^{(0)}(x, t)\,d\nu = \\ = i\hbar\sum_k \frac{dc_k(t)}{dt}\,\psi_k^{(0)}(x, t) + i\hbar\int \frac{dc_\nu(t)}{dt}\,\psi_\nu^{(0)}(x, t)\,d\nu. \tag{33.23}$$

Умножив (33.23) скалярно на $\psi_m^{(0)}(x, t)$ и приняв во внимание, что в силу ортогональности собственных функций $\langle\psi_m^{(0)}|\psi_\nu^{(0)}\rangle = 0$, получим аналог уравнения (33.8)

$$i\hbar\frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_k V_{mk}(t)\,c_k(t) + \int V_{m\nu}(t)\,c_\nu(t)\,d\nu, \tag{33.24}$$

где

$$V_{m\nu}(t) = \langle\psi_m^{(0)}(x, t)|\,\hat{V}\psi_\nu^{(0)}(x, t)\rangle, \tag{33.25}$$

а $V_{mk}(t)$ определяется формулой (33.7). Представив в (33.24) искомые коэффициенты в виде

$$c_k(t) = \delta_{nk} + \lambda c_k^{(1)}(t) + \lambda^2 c_k^{(2)}(t) + \ldots; \\ c_\nu(t) = \lambda c_\nu^{(1)}(t) + \lambda^2 c_\nu^{(2)}(t) + \ldots \tag{33.26}$$

(мы предполагаем, что $\psi(x, 0) = \psi_n^{(0)}(x, 0)$, поэтому все $c_\nu^{(0)}(t) \equiv 0$) и, приравняв затем коэффициенты при

одинаковых степенях λ, придем к уравнениям, аналогичным (33.14) и (33.15):

$$i\hbar \frac{dc_m^{(1)}}{dt} = W_{mn}(t), \tag{33.27}$$

$$i\hbar \frac{dc_m^{(2)}}{dt} = \sum_k W_{mk}(t)\, c_k^{(1)}(t) + \int W_{m\nu}(t)\, c_\nu^{(1)}(t)\, dt, \tag{33.28}$$

. . . .

($W_{mn} = V_{mn}/\lambda$ и т. д.). Их решения имеют вид

$$\Delta c_m^{(1)} = \lambda c_m^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t V_{mn}(t)\, dt = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t v_{mn}(t)\, e^{i\omega_{mn}t} dt \tag{33.29}$$

$$\Delta c_m^{(2)} = \lambda^2 c_m^{(2)} = \\ = -\frac{i}{\hbar}\left\{\sum_k \int_0^t V_{mk}(t)\, c_k^{(1)}(t)\, dt + \int d\nu \int_0^t V_{m\nu}(t)\, c_\nu^{(1)}(t)\, dt\right\}, \tag{33.30}$$

. . . .

(ср. с (33.16) и (33.17)).

Умножив (33.23) скалярно на $\psi_{\nu'}^{(0)}(x, t)$ и проделав аналогичные выкладки[1]), придем к уравнениям

$$i\hbar \frac{dc_{\nu'}^{(1)}}{dt} = W_{\nu' n}(t), \tag{33.31}$$

$$i\hbar \frac{dc_{\nu'}^{(2)}}{dt} = \sum_k W_{\nu' k}(t)\, c_k^{(1)}(t) + \int W_{\nu'\nu}(t)\, c_\nu^{(1)}(t)\, d\nu, \tag{33.32}$$

. . . .

где

$$W_{\nu' n}(t) = \left\langle \psi_{\nu'}^{(0)}(x, t) \,|\, \hat{W}(t)\, \psi_n^{(0)}(x, t)\right\rangle, \tag{33.33}$$

$$W_{\nu'\nu}(t) = \left\langle \psi_{\nu'}^{(0)}(x, t) \,|\, \hat{W}(t)\, \psi_\nu^{(0)}(x, t)\right\rangle. \tag{33.34}$$

---

[1]) Производя выкладки, следует учесть, что $\left\langle \psi_{\nu'}^{(0)}(x, t) \,|\, \psi_\nu^{(0)}(x, t)\right\rangle = \delta(\nu' - \nu)$ (см. (12.6)).

Решив уравнение (33.31), найдем коэффициент $c_{\nu'}$ в первом приближении:

$$c_{\nu'} = \Delta c_{\nu'}^{(1)} = \lambda c_{\nu'}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t V_{\nu' n}(t)\,dt =$$

$$= -\frac{i}{\hbar}\int_0^t v_{\nu' n}(t)\exp(i\omega_{\nu' n})\,dt, \qquad (33.35)$$

где

$$v_{\nu' n}(t) = \langle \psi_{\nu'}^{(0)}(x) \,|\, \hat{V}(t)\,\psi_n^{(0)}(x)\rangle, \quad \omega_{\nu' n} = (E_{\nu'} - E_n)/\hbar. \qquad (33.36)$$

Формула (33.20) определяет вероятность перехода из определенного состояния n в определенное состояние m. В отличие от этого, в случае переходов в непрерывный спектр следует рассматривать вероятность перехода из состояния n в одно из состояний, принадлежащих интервалу от ν до $\nu + d\nu$. Выражение для этой вероятности выглядит следующим образом (мы опускаем штрих при ν):

$$dP_{n\nu} = |c_\nu|^2\,d\nu = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^\tau v_{\nu n}(t)\,e^{i\omega_{\nu n}t}\,dt\right|^2 d\nu. \qquad (33.37)$$

Рассмотрим два предельных случая поведения возмущения $\hat{V}(t)$: 1) Случай, когда возмущение, возникнув в момент $t = 0$, медленно нарастает от нуля до некоторого значения, а затем медленно убывает до нуля в момент $t = \tau$. В течение всего промежутка времени от 0 до τ производная $d\hat{V}/dt$ очень мала. Такое возмущение называется адиабатическим. 2) Случай очень быстрого, «внезапного», включения взаимодействия. Увеличившись за очень короткий промежуток времени Δt от нуля до некоторого значения, возмущение в дальнейшем изменяется адиабатически и к моменту $t = \tau$ обращается адиабатически в нуль. В этом случае производная $d\hat{V}/dt$ очень велика в промежутке от 0 до Δt, все остальное время она очень мала.

Будем считать собственные значения невозмущенного оператора дискретными и невырожденными. Для

оценки вероятностей перехода воспользуемся формулой (33.21). Допустим, что

$$\left|\frac{dv_{mn}}{dt}\right| \ll \hbar\omega_{mn}^2 \tag{33.38}$$

(адиабатическое изменение возмущения). За время τ экспоненциальный множитель в (33.21) совершит много осцилляций. Поэтому сравнительно медленно изменяющийся множитель dv_{mn}/dt можно вынести за знак интеграла, взяв для него некоторое среднее значение в интервале $[0, \tau]$. Тогда можно утверждать, что

$$P_{nm} \approx \frac{1}{\hbar^2\omega_{mn}^2}\left|\frac{dv_{mn}}{dt}\right|^2\left|\int_0^\tau e^{i\omega_{mn}t}\,dt\right|^2 = \\ = \frac{1}{\hbar^2\omega_{mn}^2}\left|\frac{dv_{mn}}{dt}\right|^2\left|\frac{e^{i\omega_{mn}\tau/2}\left(e^{i\omega_{mn}\tau/2} - e^{-i\omega_{mn}\tau/2}\right)}{i\omega_{mn}}\right|^2 = \\ = \frac{4}{\hbar^2\omega_{mn}^4}\left|\frac{dv_{mn}}{dt}\right|^2 \sin^2\frac{\omega_{mn}\tau}{2}.$$

Приняв во внимание условие (33.38), получим, что $P_{nm} \ll 1$. Это означает, что система, находившаяся до включения возмущения, удовлетворяющего условию (33.38), в невырожденном состоянии ψ_n, останется в этом состоянии и после выключения возмущения.

При внезапном включении возмущения вклад в интеграл (33.21) будет заметным только за время включения возмущения Δt, которое мы будем считать много меньшим $1/\omega_{mn}$. Все остальное время возмущение изменяется адиабатически, так что существенного вклада в вероятность перехода, как было установлено выше, внести не может. За очень малое время Δt экспоненциальный множитель изменяется мало ($\omega_{mn}\Delta t \ll 1$), поэтому его можно вынести за знак интеграла и положить равным единице. В результате получим

$$P_{nm} \approx \frac{1}{\hbar^2\omega_{mn}^2}\left|\int_0^{\Delta t}\frac{dv_{mn}}{dt}\,dt\right|^2 = \frac{1}{\hbar^2\omega_{mn}^2}\,|v_{mn}(\Delta t)|^2. \tag{33.39}$$

Ясно, что $v_{mn}(\Delta t)$ определяется величиной внезапно включенного возмущения.

§ 34. Возмущения, изменяющиеся со временем по гармоническому закону

Пусть возмущение в промежутке $0 \leqslant t \leqslant \tau$ имеет вид

$$\hat{V}(t) = \hat{V}\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) = (\hat{V}/2)\cos\omega t, \qquad (34.1)$$

а при $t < 0$ и $t > \tau$ равно нулю. Здесь $\hat{V}$ — оператор, который не содержит времени явно.

Рассмотрим переход из дискретного спектра в сплошной, происходящий под влиянием такого возмущения. В этом случае матричный элемент $V_{\nu n}(t)$ (равный произведению λ на выражение (33.33)) можно представить в виде

$$V_{\nu n}(t) = \\ = \left\langle \psi_\nu^{(0)}(x)\, e^{-(i/\hbar) E_\nu t} \,\middle|\, \hat{V}\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) \psi_n^{(0)}(x)\, e^{-(i/\hbar) E_n t} \right\rangle = \\ = \left\langle \psi_\nu^{(0)}(x) \,\middle|\, \hat{V}\psi_n^{(0)}(x) \right\rangle e^{i\omega_{\nu n} t}\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) = \\ = V_{\nu n}\left[e^{i(\omega_{\nu n}+\omega)t} + e^{i(\omega_{\nu n}-\omega)t}\right], \qquad (34.2)$$

где $V_{\nu n}$ — просто число, а $\omega_{\nu n} = (E_\nu - E_n)/\hbar$.

Проинтегрировав выражение (34.2) по времени, получим

$$\int_0^\tau V_{\nu n}(t)\, dt = V_{\nu n}\left\{\frac{e^{i(\omega_{\nu n}+\omega)\tau} - 1}{i(\omega_{\nu n}+\omega)} + \frac{e^{i(\omega_{\nu n}-\omega)\tau} - 1}{i(\omega_{\nu n}-\omega)}\right\}. \qquad (34.3)$$

Полученный результат свидетельствует о том, что особенно велика вероятность переходов в такие состояния, лежащие в интервале от ν до $\nu + d\nu$, для которых $\omega_{\nu n} \approx \omega$, т. е.

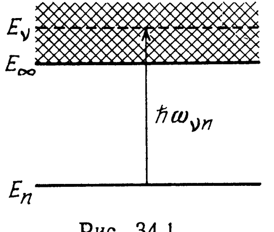


Рис. 34.1

$$\hbar\omega_{\nu n} = E_\nu - E_n \approx \hbar\omega. \qquad (34.4)$$

Для того чтобы это условие могло соблюдаться, частота возмущения ω должна удовлетворять требованию:

$$\hbar\omega > E_\infty - E_n, \qquad (34.5)$$

где E_∞ — граница между дискретной и непрерывной областями спектра (рис. 34.1). В дальнейшем мы будем предполагать, что условие (34.5) имеет место. Заметим, что, как следует из рис. 34.1, $\omega_{\nu n} > 0$.

При частоте ω, близкой к $\omega_{\nu n}$ ($\omega \approx \omega_{\nu n}$) второе слагаемое в (34.3) будет много больше первого. Поэтому опустим первое слагаемое. Тогда (34.3) примет вид

$$\int_0^\tau V_{\nu n}(t)\,dt \approx V_{\nu n}\frac{e^{i(\omega_{\nu n}-\omega)\tau}-1}{i(\omega_{\nu n}-\omega)} = V_{\nu n}e^{i(\omega_{\nu n}-\omega)\tau/2}\frac{e^{i(\omega_{\nu n}-\omega)\tau/2}-e^{-i(\omega_{\nu n}-\omega)\tau/2}}{2i(\omega_{\nu n}-\omega)/2} = V_{\nu n}e^{i(\omega_{\nu n}-\omega)\tau/2}\frac{\sin[(\omega_{\nu n}-\omega)\tau/2]}{(\omega_{\nu n}-\omega)/2}.$$

Возведя модуль этого выражения в квадрат и подставив в (33.37), получим

$$dP_{n\nu} = \frac{1}{\hbar^2}|V_{\nu n}|^2\frac{\sin^2[(\omega_{\nu n}-\omega)\tau/2]}{[(\omega_{\nu n}-\omega)/2]^2}\,d\nu = \frac{1}{\hbar^2}|V_{\nu n}|^2 f(\xi,\ \tau)\,d\nu, \qquad (34.6)$$

где $\xi = \xi(\nu) = (\omega_{\nu n} - \omega)/2$ — аргумент, а τ — параметр ($dP_{n\nu}$ есть функция от ν).

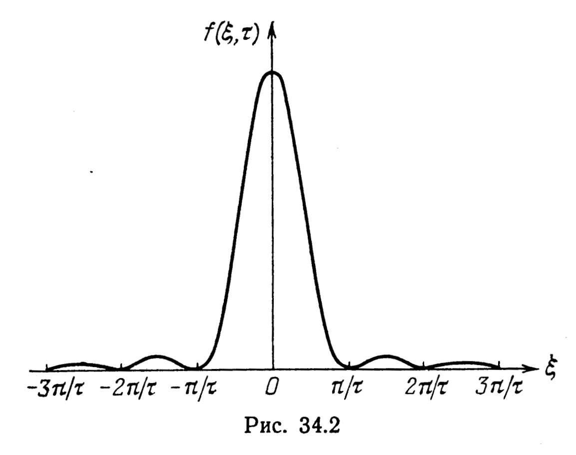


Рис. 34.2

На рис. 34.2 изображена входящая в (34.6) функция

$$f(\xi,\ \tau) = \sin^2(\tau\xi)/\xi^2. \qquad (34.7)$$

Из графика видно, что наибольшей вероятностью обладают переходы, для которых значения

$\xi=(\omega_{\nu n}-\omega)/2=(E_\nu-E_n-\hbar\omega)/2\hbar$ заключены в пределах $\sim\pm 1/\tau$, т. е. разность между E_ν и $E_n+\hbar\omega$ не превышает по модулю $\sim\hbar/\tau$:

$$E_\nu-(E_n+\hbar\omega)\lesssim\hbar/\tau. \tag{34.8}$$

Этому же условию удовлетворяет неопределенность энергии конечного состояния:

$$\Delta E_\nu\sim\hbar/\tau \tag{34.9}$$

(ср. с (16.5)).

Из (34.9) следует, что при $\tau\to\infty$ $\Delta E_\nu\to 0$, так что отличную от нуля вероятность имеют лишь переходы в состояние с вполне определенной энергией $E_{\nu'}$, удовлетворяющей условию

$$E_{\nu'}-E_n=\hbar\omega. \tag{34.10}$$

К тому же результату можно прийти другим путем. Представим выражение (34.6) в виде

$$dP_{n\nu}=\frac{1}{\hbar^2}|V_{\nu n}|^2F(\xi,\ \tau)\,\pi\tau\,d\nu,$$

где

$$F(\xi,\ \tau)=\frac{1}{\pi\tau}f(\xi,\ \tau)=\frac{\sin^2\tau\xi}{\pi\tau\xi^2}. \tag{34.11}$$

Покажем, что

$$\lim_{\tau\to\infty}F(\xi,\ \tau)=\lim_{\tau\to\infty}\frac{\sin^2\tau\xi}{\pi\tau\xi^2}=\delta(\xi). \tag{34.12}$$

Действительно, поскольку $\lim\limits_{\alpha\to 0}(\sin^2\alpha/\alpha^2)=1$, выражение (34.12) при $\xi=0$ равно τ/π, т. е. в пределе обращается в бесконечность. Далее, при любом $\xi\neq 0$ предел (34.12) равен нулю. Наконец,

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2\tau\xi}{\pi\tau\xi^2}\,d\xi=\frac{1}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2 u}{u^2}\,du=1.$$

Итак, выражение (34.12) обладает всеми свойствами δ-функции. Поэтому при очень больших τ формулу

(34.6) можно представить в виде

$$dP_{n\nu}=\frac{\pi}{\hbar^2}|V_{\nu n}|^2\delta\left(\frac{\omega_{\nu n}-\omega}{2}\right)\tau\,d\nu=$$
$$=\frac{\pi}{\hbar^2}|V_{\nu n}|^2\delta\left(\frac{E_\nu-E_n-\hbar\omega}{2\hbar}\right)\tau\,d\nu=$$
$$=\frac{2\pi}{\hbar}|V_{\nu n}|^2\delta(E_\nu-E_n-\hbar\omega)\tau\,d\nu \qquad (34.13)$$

(мы воспользовались свойством (VIII.7)).

Проинтегрировав (34.13) по ν, получим вероятность того, что система перейдет из n-го дискретного состояния в одно из состояний непрерывного спектра:

$$P=\int dP_{n\nu}=\frac{2\pi}{\hbar}\int|V_{\nu n}|^2\delta(E_\nu-E_n-\hbar\omega)\tau\,d\nu=$$
$$=\frac{2\pi}{\hbar}|V_{\nu' n}|^2 g_{\nu'}\tau. \qquad (34.14)$$

Здесь $g_{\nu'}$ — кратность вырождения уровня с энергией $E_{\nu'}$, удовлетворяющей условию (34.10). Таким образом, мы снова пришли к заключению, что при $\tau\to\infty$ отличную от нуля вероятность имеют лишь переходы в состояния с энергией $E_{\nu'}$, удовлетворяющей условию (34.10).

Полученные нами формулы справедливы в том случае, если изменения первоначальной функции $\psi_n^{(0)}$ относительно малы. Для выполнения этого требования нужно, чтобы суммарная вероятность перехода, т. е. величина (34.14), была много меньше единицы:

$$\frac{2\pi}{\hbar}|V_{\nu' n}|^2 g_{\nu'}\tau\ll 1. \qquad (34.15)$$

Поскольку левая часть этого неравенства пропорциональна τ, время действия возмущения не должно быть чрезмерно большим. Конечность же τ приводит, согласно (34.9), к конечности интервала ΔE_ν.

В соответствии с (34.13) $dP_{n\nu}$ пропорциональна времени действия возмущения τ. Поэтому, разделив выражение (34.13) на τ, мы получим вероятность перехода в состояния, находящиеся в интервале от ν до $\nu+d\nu$, за единицу времени:

$$dP_{n\nu}|_{\Delta t=1}=\frac{2\pi}{\hbar}|V_{\nu n}|^2\delta(E_\nu-E_n-\hbar\omega)\,d\nu. \qquad (34.16)$$

Индекс ν, характеризующий состояния непрерывного спектра, включает в себя совокупность параметров, в число которых может входить и энергия состояния E. При этом одному и тому же значению E могут соответствовать несколько состояний, отличающихся значениями других параметров. Поэтому интервалу значений энергии dE соответствует интервал значений индекса ν, равный

$$d\nu = g(E)\,dE, \qquad (34.17)$$

где $g(E)$ — функция, называемая *плотностью состояний*. Подставив (34.17) в (34.16) и заменив соответственно ν на E, получим

$$dP_{nE}\,|_{\Delta t=1} = \frac{2\pi}{\hbar}\,|V_{En}|^2\,\delta(E - E_n - \hbar\omega)\,g(E)\,dE. \qquad (34.18)$$

Проинтегрировав по E, получим суммарную вероятность перехода

$$P\,|_{\Delta t=1} = \frac{2\pi}{\hbar}\,|V_{E'n}|^2\,g(E'), \qquad (34.19)$$

где E' удовлетворяет тому же условию, что и $E_{\nu'}$ в (34.10) (ср. с (34.14)).

Полученные нами результаты неприменимы к переходам между состояниями дискретного спектра, так как в резонансном случае (т. е. при $\omega = \omega_{nm}$) поправки к $\psi_n^{(0)}$ становятся большими и условия применимости выведенных формул нарушаются. Поэтому при решении задачи о переходах в дискретном спектре под влиянием возмущения вида (34.1) требуется другой подход.

Будем исходить из точного уравнения (33.8) для коэффициентов $c_m(t)$

$$i\hbar\,\frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_k V_{mk}(t)\,c_k(t). \qquad (34.20)$$

Подстановка в (33.7) выражения (34.1) для $\hat{V}(t)$ приводит к значению $V_{mk}(t)$, отличающемуся от (34.2) лишь тем, что вместо индексов νn будут стоять индексы mk. Подставив это значение в (34.20), придем к уравнению

$$i\hbar\,\frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_k V_{mk}\left[e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} + e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}\right]c_k(t). \qquad (34.21)$$

Наибольшую роль в этом уравнении играют те члены, которые осциллируют с наименьшей из частот. Это можно понять, обратившись к формуле (34.3): самым большим в этой формуле является член с меньшим знаменателем, т. е. член, осциллирующий с меньшей частотой. Заметим, что в (34.3) по условию все $\omega_{\nu n} > 0$. В формулу же (34.21) входят слагаемые как с положительными, так и с отрицательными значениями ω_{mk}.

Выберем из всей совокупности невозмущенных состояний два таких состояния m и n, для которых $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ отличается от ω на очень малую величину ε:

$$\omega_{mn} - \omega = (E_m - E_n - \hbar\omega)/\hbar = \varepsilon. \tag{34.22}$$

Заметим, что при неэквидистантности уровней такой выбор может быть сделан, вообще говоря, единственным способом.

В соответствии со сказанным выше заметнее всего будут изменяться со временем коэффициенты $c_m(t)$ и $c_n(t)$. Именно в уравнениях (34.21), написанных для этих коэффициентов, будет содержаться очень медленно осциллирующее слагаемое. Изменением со временем остальных коэффициентов можно пренебречь.

Пусть $E_m > E_n$, так что $\omega_{mn} > 0$. Очевидно, что $\omega_{nm} = -\omega_{mn} < 0$. Поэтому в уравнении (34.21), написанном для c_m, нужно сохранить справа лишь слагаемое с экспонентой $e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} = e^{i\varepsilon t}$. В уравнении же (34.21), написанном для c_n, нужно сохранить член с экспонентой $e^{i(\omega_{nm}+\omega)t} = e^{-i\varepsilon t}$ [1]). Таким образом, мы приходим к следующей системе уравнений вида (34.21):

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = V_{mn} e^{i\varepsilon t} c_n(t), \tag{34.23}$$

$$i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} = V_{nm} e^{-i\varepsilon t} c_m(t), \tag{34.24}$$

$$i\hbar \frac{dc_l(t)}{dt} \approx 0 \text{ (для всех } l, \text{ не равных } m \text{ и } n).$$

Для нахождения коэффициентов $c_m(t)$ и $c_n(t)$ нам нужно решить систему из двух дифференциальных

---

[1]) $(\omega_{nm} + \omega) = -(-\omega_{nm} - \omega) = -(\omega_{mn} - \omega)$.

уравнений (34.23) и (34.24). Введем вместо $c_n(t)$ вспомогательную функцию

$$u_n(t) = e^{i\varepsilon t} c_n(t). \tag{34.25}$$

Дифференцирование этой функции дает, что

$$\dot{c}_n(t) = [\dot{u}_n(t) - i\varepsilon u_n(t)]\, e^{-i\varepsilon t}. \tag{34.26}$$

С учетом (34.25) и (34.26) уравнения (34.23) и (34.24) приобретают вид

$$i\hbar \dot{c}_m = V_{mn} u_n,$$
$$i\hbar [\dot{u}_n - i\varepsilon u_n] = V_{nm} c_m.$$

Из этих уравнений можно исключить функцию $c_m(t)$, продифференцировав предварительно второе уравнение по t. В результате получится следующее дифференциальное уравнение для $u_n(t)$:

$$\ddot{u}_n - i\varepsilon \dot{u}_n + (|V_{mn}|^2/\hbar^2)\, u_n = 0 \tag{34.27}$$

(в силу эрмитовости оператора $\hat{V}$ имеет место соотношение $V_{nm} = V^*_{mn}$).

Решив уравнение (34.27) подстановкой $u_n = e^{i\lambda t}$, получим для λ два значения

$$\lambda_1 = (\varepsilon/2) + \omega_0, \quad \lambda_2 = (\varepsilon/2) - \omega_0$$
$$\left(\omega_0 = \sqrt{(\varepsilon^2/4) + (|V_{mn}|^2/\hbar^2)}\right). \tag{34.28}$$

Следовательно, общее решение уравнения (34.27) имеет вид

$$u_n(t) = Ae^{i\lambda_1 t} + Be^{i\lambda_2 t}.$$

В соответствии с (34.25)

$$c_n(t) = e^{-i\varepsilon t} u_n(t) = Ae^{i\alpha_1 t} + Be^{-i\alpha_2 t}, \tag{34.29}$$

где

$$\alpha_1 = \lambda_1 - \varepsilon = \omega_0 - (\varepsilon/2), \quad \alpha_2 = \varepsilon - \lambda_2 = \omega_0 + (\varepsilon/2). \tag{34.30}$$

Подставив производную функции (34.29) в левую часть уравнения (34.24), получим следующее выражение для $c_m(t)$:

$$c_m(t) = (\hbar/V_{nm})(\alpha_2 Be^{-i\alpha_1 t} - \alpha_1 Ae^{i\alpha_2 t}). \tag{34.31}$$

Таким образом, мы получили для коэффициентов $c_m(t)$ и $c_n(t)$ формулы (34.29) и (34.31). Постоян-

ные A и B определяются из условия нормировки и начальных условий.

Пусть в момент включения возмущения (т. е. при $t=0$) система находится в состоянии $\psi_n^{(0)}$. Тогда в момент времени t пси-функция системы будет равна (см. (34.4)):

$$\psi(x,\ t)=c_n(t)\,\psi_n^{(0)}(x,\ t)+c_m(t)\,\psi_m^{(0)}(x,\ t)=$$
$$=(Ae^{i\alpha_1 t}+Be^{-i\alpha_2 t})\,\psi_n^{(0)}+(\hbar/V_{nm})(\alpha_2 Be^{-i\alpha_1 t}-\alpha_1 Ae^{i\alpha_2 t})\,\psi_m^{(0)}.$$

Из начального условия: $\psi(x,\ 0)=\psi_n^{(0)}(x,\ 0)$ получаются следующие соотношения:

$$A+B=1,\quad \alpha_2 B-\alpha_1 A=0.$$

Из этих соотношений с учетом (34.30) находим, что

$$A=\alpha_2/2\omega_0,\quad B=\alpha_1/2\omega_0.$$

Заменив α_1 и α_2 их значениями (34.30), а также приняв во внимание, что $\alpha_1\alpha_2=\omega_0^2-\varepsilon^2/4=|V_{mn}|^2/\hbar^2=$ $=V_{mn}V_{nm}/\hbar^2$, можно написать:

$$\psi(x,\ t)=$$
$$=\frac{1}{2\omega_0}\left[\left(\omega_0+\frac{\varepsilon}{2}\right)e^{i(\omega_0-\varepsilon/2)t}+\left(\omega_0-\frac{\varepsilon}{2}\right)e^{-i(\omega_0+\varepsilon/2)t}\right]\psi_n^{(0)}+$$
$$+\frac{V_{mn}}{2\hbar\omega_0}\left[e^{-i(\omega_0-\varepsilon/2)t}-e^{i(\omega_0+\varepsilon/2)t}\right]\psi_m^{(0)}=$$
$$=e^{-i\varepsilon t/2}\left[\cos\omega_0 t+\frac{i\varepsilon}{2\omega_0}\sin\omega_0 t\right]\psi_n^{(0)}-e^{i\varepsilon t/2}\frac{iV_{mn}}{\hbar\omega_0}\sin\omega_0 t\cdot\psi_m^{(0)}. \qquad (34.32)$$

Легко убедиться в том, что сумма квадратов модулей коэффициентов при $\psi_n^{(0)}$ и $\psi_m^{(0)}$ равна единице.

Квадрат модуля коэффициента при $\psi_m^{(0)}$ равен

$$|c_m(t)|^2=(|V_{mn}|^2/\hbar^2\omega_0^2)\sin^2\omega_0 t=$$
$$=(|V_{mn}|^2/2\hbar^2\omega_0^2)(1-\cos 2\omega_0 t). \qquad (34.33)$$

Следовательно, вероятность того, что система в момент времени t окажется в состоянии $\psi_m^{(0)}(x,\ t)$, изменяется с частотой $2\omega_0$ в пределах от нуля до $|V_{mn}|^2/\hbar^2\omega_0^2$. Напомним, что (см. (34.28) и (34.22))

$$\omega_0=\sqrt{(\varepsilon^2/4)+(|V_{mn}|^2/\hbar^2)}=$$
$$={}^1/_2\hbar\sqrt{(E_m-E_n-\hbar\omega)^2+4|V_{mn}|^2}.$$

При точном резонансе (т. е. при $\varepsilon = 0$) $\omega_0 = |V_{mn}|\hbar$ и (34.33) переходит в

$$|c_m(t)|^2 = {}^1/_2\,[1 - \cos(2|V_{mn}|/\hbar)\,t]. \qquad (34.34)$$

Из (34.34) следует, что система периодически переходит из состояния n в состояние m и обратно. Частота этого перехода тем больше, чем больше $|V_{mn}|$, т. е. чем интенсивнее возмущение.

Подчеркнем, что все полученные результаты справедливы только в том случае, если в момент включения периодического возмущения система находится на одном из уровней E_n или E_m, удовлетворяющих условию (34.22).

Можно показать, что если дискретный спектр эквидистантный (как, например, у гармонического осциллятора), то при выполнении условия (34.22) система будет переходить на все более высокие уровни. Это соответствует раскачке классического осциллятора под действием внешней силы, изменяющейся с резонансной частотой.

§ 35. Переходы в непрерывном спектре

Положив в формуле (34.1) $\omega = 0$, получим оператор возмущения $\hat{V}$, который не содержит времени явно (он эквивалентен $2\hat{V}$ в (34.1)). Соответственно выражение (34.2) для матричных элементов будет выглядеть так:

$$V_{\nu n}(t) = V_{\nu n} e^{i\omega_{\nu n} t}. \qquad (35.1)$$

Интегрирование матричного элемента по t дает

$$\int_0^\tau V_{\nu n}(t)\,dt = V_{\nu n}\frac{e^{i\omega_{\nu n}\tau} - 1}{i\omega_{\nu n}} = V_{\nu n} e^{i\omega_{\nu n}\tau/2}\,\frac{\sin(\omega_{\nu n}\tau/2)}{\omega_{\nu n}/2}.$$

И далее

$$dP_{n\nu} = \frac{1}{\hbar^2}|V_{\nu n}|^2\,\frac{\sin^2(\omega_{\nu n}\tau/2)}{(\omega_{\nu n}/2)^2}\,d\nu. \qquad (35.2)$$

По аналогии с (34.16) можно написать:

$$dP_{n\nu}|_{\Delta t=1} = \frac{\pi}{\hbar^2}|V_{\nu n}|^2\,\delta(\omega_{\nu n}/2)\,d\nu = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{\nu n}|^2\,\delta(E_\nu - E_n)\,d\nu. \qquad (35.3)$$

Из (35.3) следует, что возмущение, не зависящее от времени, может вызывать переходы только между вырожденными состояниями. Уровни непрерывного спектра всегда вырождены (например, в случае свободной частицы энергия E реализуется во множестве состояний, отличающихся направлением импульса $\mathbf{p}$). По этой причине действие постоянного возмущения представляет интерес в основном применительно к состояниям непрерывного спектра. Имея это в виду, перепишем (35.3) следующим образом:

$$dP_{\nu_0\nu}\big|_{\Delta t=1}=\frac{2\pi}{\hbar}|V_{\nu\nu_0}|^2\,\delta(E_\nu-E_{\nu_0})\,d\nu. \qquad (35.4)$$

Здесь ν_0 — индекс исходного состояния, которое мы теперь предполагаем принадлежащим непрерывному спектру, ν — индекс конечного состояния.

Напишем по аналогии с (34.17), что

$$d\nu=\frac{d\nu}{dE}\,dE=g(E)\,dE. \qquad (35.5)$$

Произведем такую замену в (35.4), после чего осуществим интегрирование по E. В результате получим полную вероятность перехода из состояния ν_0 в другие состояния с той же энергией E:

$$P\big|_{\Delta t=1}=\frac{2\pi}{\hbar}|V_{E\nu_0}|^2\,g(E). \qquad (35.6)$$

Пусть роль индекса ν выполняет импульс частицы $\mathbf{p}$. Тогда

$$d\nu=dp_x\,dp_y\,dp_z=p^2\,dp\,d\Omega=pm_0\,d\Omega\,dE=g(E)\,dE,$$

где $d\Omega$ — элемент телесного угла, $E=p^2/2m_0$ — энергия конечных состояний частицы. Подстановка найденного значения $g(E)$ в (34.6) дает

$$P\big|_{\Delta t=1}=\frac{2\pi}{\hbar}|V_{\mathbf{p}\mathbf{p}_0}|^2\,pm_0\,d\Omega. \qquad (35.7)$$

Эта формула дает вероятность того, что частица, имеющая импульс $\mathbf{p}_0$, перейдет за единицу времени в одно из состояний, направления импульсов которых лежат в пределах телесного угла $d\Omega$.

§ 36. Потенциальная энергия как возмущение

Рассмотрим случай, когда в качестве возмущения может рассматриваться потенциальная энергия частицы во внешнем поле. Тогда невозмущенное

уравнение Шредингера представляет собой уравнение свободно движущейся частицы:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\psi^{(0)}=E^{(0)}\psi^{(0)}. \tag{36.1}$$

Если ввести обозначение

$$k^2=2m_0E^{(0)}/\hbar^2=p^2/\hbar^2 \tag{36.2}$$

(p — импульс частицы), уравнению (36.1) можно придать вид

$$(\nabla^2+k^2)\psi^{(0)}=0. \tag{36.3}$$

Решением этого уравнения является плоская волна:

$$\psi^{(0)}=e^{i\mathbf{kr}} \tag{36.4}$$

($\mathbf{k}=\mathbf{p}/\hbar$).

Добавив в уравнении (36.1) к оператору $\hat{H}_0=-(\hbar^2/2m_0)\nabla^2$ оператор возмущения $\hat{V}$, роль которого играет потенциальная энергия U, получим уравнение

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2+U\right)\psi=E\psi. \tag{36.5}$$

Чтобы найти пси-функцию в первом приближении, подставим в (36.5) $\psi=\psi^{(0)}+\Delta\psi^{(1)}$ и $E=E^{(0)}$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2+U\right)(\psi^{(0)}+\Delta\psi^{(1)})=E^{(0)}(\psi^{(0)}+\Delta\psi^{(1)}). \tag{36.6}$$

Раскрыв скобки и приняв во внимание (36.1), получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\Delta\psi^{(1)}+U\psi^{(0)}+U\Delta\psi^{(1)}=E^{(0)}\Delta\psi^{(1)}.$$

В силу малости величин U и $\Delta\psi^{(1)}$ их произведением можно пренебречь. Оставшееся после этого уравнение приведем с помощью соотношения (36.2) к виду

$$\nabla^2\Delta\psi^{(1)}(\mathbf{r})+k^2\Delta\psi^{(1)}(\mathbf{r})=\frac{2m_0}{\hbar^2}U(\mathbf{r})\psi^{(0)}(\mathbf{r}). \tag{36.7}$$

Оставим на время это уравнение и обратимся к известному из электродинамики уравнению Даламбера для скалярного потенциала $\varphi(\mathbf{r},t)$, создаваемого зарядами плотности $\rho(\mathbf{r},t)$:

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r},t)-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\varphi(\mathbf{r},t)}{\partial t^2}=-4\pi\rho(\mathbf{r},t). \tag{36.8}$$

Решением этого уравнения является запаздывающий потенциал:

$$\varphi(\mathbf{r},\ t)=\int \frac{\rho(\mathbf{r}',\ t-R/c)}{R}\,dV'. \qquad (36.9)$$

Мы ввели обозначение:

$$R=|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \qquad (36.10)$$

(см. т. 1, формулы (76.1) и (76.11)).

Рассмотрим случай, когда плотность заряда в каждой точке изменяется по гармоническому закону:

$$\rho(\mathbf{r},\ t)=\rho_0(\mathbf{r})\,e^{-i\omega t}. \qquad (36.11)$$

Формула (36.9) принимает в этом случае вид

$$\varphi(\mathbf{r},\ t)=\int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')\,e^{-i\omega(t-R/c)}}{R}\,dV'=\varphi_0(\mathbf{r})\,e^{-i\omega t}, \qquad (36.12)$$

где

$$\varphi_0(\mathbf{r})=\int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')\,e^{i\omega R/c}}{R}\,dV'. \qquad (36.13)$$

Подставив функции (36.12) и (36.11) в (36.8) и сократив во всех членах множитель $e^{-i\omega t}$, получим дифференциальное уравнение для $\varphi_0(\mathbf{r})$:

$$\nabla^2\varphi_0(\mathbf{r})+\frac{\omega^2}{c^2}\varphi_0(\mathbf{r})=-4\pi\rho_0(\mathbf{r}). \qquad (36.14)$$

Решением этого уравнения является функция (36.13).

Интересующее нас уравнение (36.7) аналогично уравнению (36.14). Поэтому его решение можно получить, заменив в формуле (36.13) ω/c через k и $\rho_0(\mathbf{r}')$ через $-(m_0/2\pi\hbar^2)\,U(\mathbf{r}')\,\psi^{(0)}(\mathbf{r}')=-(m_0/2\pi\hbar^2)\times$ $\times U(\mathbf{r}')\,e^{ikr'\cos\vartheta}$ (см. (36.4); ϑ — угол между векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{r}'$). В результате получим

$$\Delta\psi^{(1)}(\mathbf{r})=-\frac{m_0}{2\pi\hbar^2}\int \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,U(\mathbf{r}')\,e^{ik(r'\cos\vartheta+|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}\,dV' \qquad (36.15)$$

(мы заменили R через $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$; см. (36.10)). Напомним, что эта функция представляет собой обусловленную возмущением $\hat{V}=U(\mathbf{r})$ поправку первого порядка к невозмущенным функциям $\psi^{(0)}(\mathbf{r})$.

Выясним условия, при которых потенциал $U(\mathbf{r})$ можно рассматривать как возмущение. При этом мы

будем исходить из того, что условие применимости теории возмущений заключается в требовании: $|\Delta\psi^{(1)}| \ll |\psi^{(0)}|$. Поскольку модуль невозмущенной функции (36.4) равен единице, мы приходим к условию: $|\Delta\psi^{(1)}| \ll 1$, т. е.

$$\frac{m_0}{2\pi\hbar^2}\left|\int \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') e^{ik(r'\cos\vartheta+|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)} dV'\right| \ll 1. \quad (36.16)$$

Пусть функция $U(\mathbf{r})$ заметно отлична от нуля лишь при $r \mathrel{\widetilde{\leqslant}} a$ (тильда означает, что речь идет не о точных значениях, а о порядках величин). Тогда основной вклад в выражение (36.16) внесет та часть интеграла, которая относится к объему радиуса a. Отсюда следует, что $\Delta\psi^{(1)}$ убывает с r, так что, если условие (36.16) будет выполнено при $r = 0$, оно будет выполнено при любом r. Таким образом, условие (36.16) можно заменить условием

$$\frac{m_0}{2\pi\hbar^2}\left|\int\limits_{r'\leqslant a} \frac{1}{r'} U(\mathbf{r}') e^{ikr'(\cos\vartheta+1)} dV'\right| \ll 1. \quad (36.17)$$

Произведем оценку интеграла в двух предельных случаях:

1. При столь малых энергиях, что $ka \ll 1$. Соответственно

$$E \ll \hbar^2/m_0a^2 \quad (36.18)$$

(мы опустили несущественную двойку в знаменателе).

2. При столь больших энергиях, что $ka \gg 1$. Соответственно

$$E \gg \hbar^2/m_0a^2. \quad (36.19)$$

Отметим, что выражение $\hbar^2/m_0a^2$ дает порядок величины кинетической энергии, которой, согласно соотношению неопределенности, обладала бы частица, запертая в объеме с радиусом порядка a (импульс такой частицы был бы порядка $\hbar/a$). Можно также показать, что это выражение равно минимальной глубине сферической потенциальной ямы радиуса a, при которой возникает связанное состояние частицы с дискретным энергетическим уровнем.

В первом случае экспоненциальный множитель в подынтегральном выражении во всей области, по ко-

торой осуществляется интегрирование, практически равен единице, так что (36.17) переходит в

$$\frac{m_0}{2\pi\hbar^2}\left|\int\limits_{r'\leqslant a}\frac{U(\mathbf{r}')\,dV'}{r'}\right| \approx \frac{m_0}{2\pi\hbar^2}|\langle U\rangle|\int\limits_{r'\leqslant a}\frac{dV'}{r'} = \frac{m_0}{2\pi\hbar^2}|\langle U\rangle|\,2\pi a^2 \ll 1,$$

где $\langle U\rangle$ — значение потенциальной энергии, усредненное по области радиуса a. Из полученного неравенства вытекает условие

$$|\langle U\rangle| \ll \hbar^2/m_0a^2. \qquad (36.20)$$

Напомним, что это условие должно выполняться в случае энергий, удовлетворяющих соотношению (36.18).

Во втором случае экспоненциальный множитель в (36.17) изменяется очень быстро и совершает при интегрировании по области $r' \leqslant a$ много полных циклов изменения. Поэтому заменим сравнительно медленно изменяющийся множитель $U(\mathbf{r}')$ его средним значением $\langle U\rangle$ и вынесем за знак интеграла. В результате условие (36.17) примет вид

$$\frac{m_0}{\hbar^2}|\langle U\rangle|\left|\int\limits_{r'\leqslant a} e^{ikr'(\cos\vartheta+1)}\sin\vartheta\,d\vartheta\,r'\,dr'\right| \ll 1 \qquad (36.21)$$

(мы заменили dV' через $2\pi\sin\vartheta\,d\vartheta\,r'^2\,dr'$ и сократили числитель и знаменатель на 2π; ϑ — угол между векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{r}'$, отсчитываемый от фиксированного вектора $\mathbf{k}$). Вычисление интеграла дает

$$\int\limits_0^a r'\,dr'\int\limits_0^\pi e^{ikr'(\cos\vartheta+1)}\sin\vartheta\,d\vartheta = \frac{1}{ik}\int\limits_0^a (e^{2ikr'}-1)\,dr' = \frac{1}{ik}\left[\frac{e^{2ika}-1}{2ik} - a\right] \approx -\frac{a}{ik}$$

(мы пренебрегли первым членом в квадратных скобках, поскольку по условию k очень велико).

Подставив найденное значение интеграла в неравенство (36.21), получим

$$\frac{m_0}{\hbar^2}|\langle U\rangle|\frac{a}{k} \ll 1,$$

откуда

$$|\langle U\rangle| \ll \frac{k\hbar^2}{m_0 a}. \qquad (36.22)$$

Напомним, что такому условию должна удовлетворять функция U при значениях энергии, определяемых соотношением (36.19). Отметим, что условие (36.22) более слабое, чем (36.20). Действительно, правая часть (36.22) в ka раз больше, чем правая часть (36.20), а в случае 2 произведение ka очень велико. Поэтому, если U можно рассматривать как возмущение при малых энергиях частицы, то это возможно и при больших энергиях.

Условие (36.22) можно представить в виде

$$|\langle U\rangle| \ll \frac{\hbar v}{a}, \qquad (36.23)$$

где $v = \hbar k/m_0 = p/m_0$ есть скорость частицы.

В случае кулоновского поля потенциал $U = \alpha/r$ спадает так медленно, что нельзя ввести понятие об эффективном радиусе области взаимодействия a. Взяв произвольно некоторую величину a, найдем значение кулоновского потенциала, усредненное по сфере радиуса a:

$$\langle U\rangle = \frac{1}{{}^4/_3\pi a^3}\int_0^a \frac{\alpha}{r} 4\pi r^2\,dr \approx \frac{\alpha}{a}.$$

Таким образом, произведение $\langle U\rangle a$ не зависит от выбора a и равно α. Поэтому условие (36.23) для кулоновского поля можно написать в виде

$$\alpha \ll \hbar v. \qquad (36.24)$$

В частности, если потенциал создается ядром с зарядом Ze, а частица имеет заряд e, условие (36.24) выглядит следующим образом:

$$Ze^2 \ll \hbar v. \qquad (36.25)$$

Глава VII

КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

§ 37. Предельный переход к классической механике

В ряде случаев поведение микрообъектов мало отличается от классического. Примером тому может служить движение электрона в электронно-лучевой трубке. В таких случаях оказывается полезным приближенный метод решения квантовомеханических задач, называемый *квазиклассическим приближением*[1]. В основе этого метода лежит разложение пси-функции в ряд по степеням $\hbar$ и отбрасывание членов высших порядков малости относительно $\hbar$.

Подобно тому, как комплексное число пишут в виде $\rho e^{i\alpha}$ (ρ — модуль, α — фаза или аргумент числа), представим пси-функцию частицы в виде

$$\psi(\mathbf{r},\ t) = \varphi(\mathbf{r},\ t,\ \hbar)\exp\{if(\mathbf{r},\ t,\ \hbar)\}. \qquad (37.1)$$

Чтобы подчеркнуть то обстоятельство, что в пси-функцию может входить $\hbar$, мы ввели эту постоянную в φ и f в качестве параметра.

Преобразуем функцию (37.1) следующим образом:

$$\psi(\mathbf{r},\ t) = \exp\{i[f(\mathbf{r},\ t,\ \hbar) - i\ln\varphi(\mathbf{r},\ t,\ \hbar)]\}.$$

Наконец, обозначив функцию, стоящую в квадратных скобках, посредством $(1/\hbar)S(\mathbf{r}, t, \hbar)$, получим

$$\psi(\mathbf{r},\ t) = \exp\{(i/\hbar)S(\mathbf{r},\ t,\ \hbar)\}. \qquad (37.2)$$

При рассмотрении квазиклассического приближения представление пси-функции в виде (37.2) оказывается

---

[1] Его называют также методом Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна или сокращенно ВКБ-методом.

очень удобным. В дальнейшем мы будем писать обозначение функции S в виде $S(\mathbf{r}, t)$, опуская параметр $\hbar$.

Подставив функцию (37.2) в уравнение Шредингера (5.1), получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 e^{(i/\hbar)S}+Ue^{(i/\hbar)S}=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}e^{(i/\hbar)S}.$$

Осуществив дифференцирование[1]) и сократив на общий множитель $e^{(i/\hbar)S}$, придем к уравнению для функции $S(\mathbf{r}, t)$

$$\frac{1}{2m_0}(\nabla S)^2-\frac{i\hbar}{2m_0}\nabla^2 S+U=-\frac{\partial S}{\partial t}. \qquad (37.3)$$

Произведя в (37.3) формальный переход $\hbar\to 0$, получим уравнение

$$\frac{1}{2m_0}(\nabla S)^2+U=-\frac{\partial S}{\partial t},$$

которое совпадает с известным из классической механики уравнением Гамильтона — Якоби (см. т. 1, формулу (32.15)). Именно это обстоятельство имеют в виду, когда говорят, что при $\hbar\to 0$ уравнения квантовой механики переходят в уравнения классической механики.

Нас, однако, интересует квазиклассический случай, когда роль квантовых эффектов хотя и очень мала, но все же отлична от нуля. Поэтому нам нужно исследовать уравнение (37.3). Чтобы упростить задачу, напишем его для стационарных состояний и, кроме того, ограничимся рассмотрением одномерных движений. В пси-функцию стационарных состояний время входит через множитель $e^{-(i/\hbar)Et}$. Поэтому функция $S(\mathbf{r}, t)$ в (37.2) имеет для стационарных состояний вид

$$S(\mathbf{r},\ t)=S(\mathbf{r})-Et. \qquad (37.4)$$

Подстановка выражения (37.4) в уравнение (37.3)

---

[1]) $\nabla^2 e^{kf(\mathbf{r})}=\nabla(\nabla e^{kf})=\nabla(e^{kf}k\nabla f)=e^{kf}[k^2(\nabla f)^2+k\nabla^2 f]$ (k — константа).

приводит к следующему уравнению для функции $S(\mathbf{r})$:

$$\frac{1}{2m_0}(\nabla S)^2-\frac{i\hbar}{2m_0}\nabla^2 S+U=E \tag{37.5}$$

или в случае одного измерения

$$\frac{1}{2m_0}\left(\frac{dS}{dx}\right)^2-\frac{i\hbar}{2m_0}\frac{d^2S}{dx^2}+U=E. \tag{37.6}$$

В (37.6) и во всех дальнейших формулах под S подразумевается функция $S(x)$.

Попробуем искать решение уравнения (37.6) в виде ряда

$$S=S_0+\frac{\hbar}{i}S_1+\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 S_2+\ \ldots, \tag{37.7}$$

где величины S_0, S_1, S_2 и т. д. уже не содержат $\hbar$. Подстановка в (37.6) дает

$$\frac{1}{2m_0}\left[\frac{dS_0}{dx}+\frac{\hbar}{i}\frac{dS_1}{dx}+\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\frac{dS_2}{dx}+\ \ldots\right]^2-$$
$$-\frac{i\hbar}{2m_0}\left[\frac{d^2S_0}{dx^2}+\frac{\hbar}{i}\frac{d^2S_1}{dx^2}+\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\frac{d^2S_2}{dx^2}+\ \ldots\right]+U=E. \tag{37.8}$$

Раскроем скобки, причем ограничимся написанием членов, содержащих $\hbar/i$ в степени, не выше первой

$$\frac{1}{2m_0}\left(\frac{dS_0}{dx}\right)^2+$$
$$+\frac{1}{2m_0}2\frac{dS_0}{dx}\frac{\hbar}{i}\frac{dS_1}{dx}+\ \ldots\ -\frac{i\hbar}{2m_0}\frac{d^2S_0}{dx^2}-\ \ldots\ +U=E.$$

Приравняв коэффициенты, стоящие при одинаковых степенях $\hbar$, получим ряд уравнений:

$$\frac{1}{2m_0}\left(\frac{dS_0}{dx}\right)^2+U=E,$$
$$2\frac{dS_0}{dx}\frac{dS_1}{dx}+\frac{d^2S_0}{dx^2}=0, \tag{37.9}$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Первое уравнение представляет собой одномерное уравнение Гамильтона — Якоби для укороченного действия (см. т. 1, уравнение (32.16)). Разрешив это уравнение относительно dS_0/dx, получим, что

$$dS_0/dx=\pm\sqrt{2m_0[E-U(x)]}=\pm p(x), \tag{37.10}$$

где

$$p(x) = \sqrt{2m_0[E - U(x)]}. \qquad (37.11)$$

При $E > U$ величина $p(x)$ вещественна, при $E < U$ — мнима. В последнем случае мы будем обозначать ее $i|p(x)|$.

Интегрирование уравнения (37.10) дает

$$S_0(x) = \pm \int_{x_0}^{x} p(x)\,dx \qquad (37.12)$$

(о выборе нижнего предела интегрирования будет сказано ниже).

Продифференцировав (37.10) по x, получим, что

$$d^2S_0/dx^2 = \pm\, dp/dx. \qquad (37.13)$$

Разрешим второе из уравнений (37.9) относительно dS_1/dx и подставим в него значения (37.10) и (37.13) для производных S_0 по x. В результате получится дифференциальное уравнение

$$\frac{dS_1}{dx} = -\frac{1}{2p}\frac{dp}{dx}. \qquad (37.14)$$

Проинтегрировав его, найдем функцию $S_1(x)$:

$$S_1(x) = -{}^1/_2 \ln p + \text{const}. \qquad (37.15)$$

Итак, с точностью до членов порядка $\hbar/i$ функция (37.7) имеет вид

$$S(x) = \pm \int_{x_0}^{x} p(x)\,dx - {}^1/_2(\hbar/i)\ln p + \text{const}'. \qquad (37.16)$$

Чтобы учесть оба знака в (37.16), напишем выражение для пси-функции в виде двух слагаемых:

$$\psi(x) = A\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[\int_{x_0}^{x} p(x)\,dx - \frac{1}{2}\frac{\hbar}{i}\ln p + \text{const}'\right]\right\} + \\ + B\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[-\int_{x_0}^{x} p(x)\,dx - \frac{1}{2}\frac{\hbar}{i}\ln p + \text{const}'\right]\right\}.$$

Введя обозначения: $C_1 = Ae^{(i/\hbar)\,\mathrm{const}'}$, $C_2 = Be^{(i/\hbar)\,\mathrm{const}'}$, получим для пси-функции следующие выражения:

$$\psi(x) = C_1 \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^{x} p(x)\,dx \right\} + C_2 \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^{x} p(x)\,dx \right\} \quad (E > U), \tag{37.17}$$

$$\psi(x) = C_1' \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left\{ \frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^{x} |p(x)|\,dx \right\} + C_2' \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^{x} |p(x)|\,dx \right\} \quad (E < U). \tag{37.18}$$

Теперь видно, что от выбора нижнего предела интегрирования зависят только значения коэффициентов C и C', характер пси-функций от этого выбора не зависит.

Два полученных решения существенно отличаются друг от друга. При движении частицы в классически дозволенной области ($E > U$, импульс вещественный) пси-функция имеет осциллирующий характер, при движении, нереализуемом с классической точки зрения ($E < U$, импульс мнимый) пси-функция представляет собой сумму двух экспонент.

В точках, где $E = U$, называемых точками поворота, импульс обращается в нуль и выражения (37.17) и (37.18) теряют смысл. Следовательно, развитый нами метод вблизи точек поворота становится неприменимым. Между тем, поведение пси-функций вблизи точек поворота необходимо знать для того, чтобы определить коэффициенты C_1, C_2, C_1' и C_2', входящие в выражения для пси-функций, т. е. произвести «сшивание» пси-функций в точках поворота. Из сказанного ясно, что нижний предел интегрирования в (37.17) и (37.18) нужно выбирать так, чтобы интервал $[x_0, x]$, в котором осуществляется интегрирование, не содержал точек поворота.

Отметим, что входящий в выражения для пси-функций множитель $1/\sqrt{p} \sim 1/\sqrt{v}$ имеет простой смысл. Благодаря этому множителю вероятность нахождения частицы в интервале от x до $x + dx$, равная $|\psi(x)|^2 dx$, оказывается в основном пропорциональной $dx/v = dt$, т. е. промежутку времени, в течение которого «классическая» частица находится в пределах dx.

Установим условия применимости квазиклассического приближения. Роль квантовых эффектов характеризуется относительной величиной члена $(-i\hbar/2m_0)\nabla^2 S$ в уравнении (37.5) (когда этот член равен нулю, получается чисто классическое уравнение). Поэтому в качестве условия квазиклассичности нужно взять требование, чтобы этот член был по модулю много меньше первого члена в (37.5):

$$\hbar\,|\nabla^2 S| \ll (\nabla S)^2.$$

В одномерном случае это неравенство имеет вид

$$\hbar\left|\frac{d^2 S}{dx^2}\right| \ll \left(\frac{dS}{dx}\right)^2. \qquad (37.19)$$

Производная действия по координате дает компоненту импульса, соответствующую этой координате (см. т. 1, формулу (32.6); это следует также из (37.12)). Следовательно, (37.19) означает, что должно выполняться соотношение

$$\hbar\left|\frac{dp}{dx}\right| \ll p^2. \qquad (37.20)$$

Из (37.11) вытекает, что

$$\left|\frac{dp}{dx}\right| = \frac{m_0}{p}\left|\frac{dU}{dx}\right|.$$

Подстановка этого выражения в (37.20) приводит к условию квазиклассичности

$$\hbar m_0\left|\frac{dU}{dx}\right| \ll p^3. \qquad (37.21)$$

Таким образом, квазиклассическое приближение правомерно для достаточно быстрых частиц (большое p), движущихся в поле, не слишком сильно изменяющемся от точки к точке (малое dU/dx).

Условие (37.20) можно выразить с помощью длины де-бройлевских волн. Для этого заменим p в со-

ответствии с равенством: $\lambdabar = \hbar/p$ [1]). В результате получим

$$d\lambdabar/dx \ll 1 \tag{37.22}$$

или

$$\frac{d\lambdabar}{dx}\lambdabar \ll \lambdabar.$$

Левая часть последнего неравенства представляет собой изменение $\lambdabar$, происходящее при перемещении частицы на отрезок $\Delta x = \lambdabar$. Следовательно, условие квазиклассичности можно сформулировать как требование, чтобы изменение длины волны на отрезке $\lambdabar$ было много меньше самой $\lambdabar$.

Из условия (37.21) легко оценить расстояние до точки поворота, на котором еще можно пользоваться квазиклассическим приближением. Пусть координата точки поворота равна a. В этой точке потенциальная энергия равна полной: $U(a) = E$. Разложим потенциальную энергию в ряд в окрестности точки a

$$U(x) = U(a) + \frac{dU}{dx}(x-a) = E + \frac{dU}{dx}(x-a).$$

Подставив это разложение в (37.11), получим

$$p^2 = 2m_0\left|\frac{dU}{dx}\right||x-a|.$$

Наконец, исключив $|dU/dx|$ из этого выражения и из (37.21), придем к соотношению

$$|x-a| \gg \frac{\hbar}{2p(x)} = \frac{\lambdabar(x)}{2} = \frac{\lambda(x)}{4\pi}, \tag{37.23}$$

где $\lambda(x)$ — длина волны де Бройля, которой обладает частица в точке x. Это соотношение определяет расстояние $|x-a|$ до точки поворота, на котором квазиклассическое приближение еще правомерно.

§ 38. Граничные условия в точке поворота

На рис. 38.1 показана точка поворота с координатой $x = a$. Слева от заштрихованной области пси-функция определяется выражением (37.18) (обозна-

---

[1]) Величина $\lambdabar$ в 2π раз меньше де-бройлевской длины волны λ, определяемой соотношением: $\lambda = 2\pi\hbar/p$.

чим его ψ_1), справа — выражением (37.17) (обозначим его ψ_2). Для того чтобы «сшить» эти две функции в одну, т. е. установить соотношения между коэффициентами C_1, C_2 и C_1', C_2', нужно знать поведение пси-функции в заштрихованной области. В этой области квазиклассическое приближение неприменимо, поэтому придется искать для нее приближенное решение точного уравнения Шредингера, чтобы использовать его в качестве промежуточного звена при «сшивании» функций ψ_1 и ψ_2. Эта задача облегчается тем, что вследствие относительной малости размеров заштрихованной области потенциальную энергию в этой области можно считать изменяющейся линейно с x.

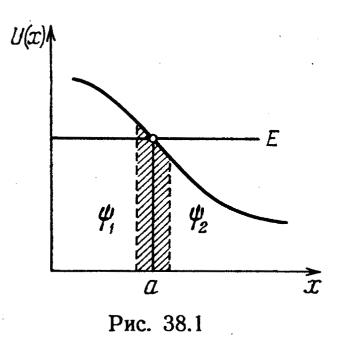


Рис. 38.1

Итак, разложим $U(x)$ в ряд, ограничившись членами нулевого и первого порядков

$$U(x) = U(a) + U'(a)(x - a). \tag{38.1}$$

Учтя, что $U(a) = E$, а $-U'(a)$ равна силе F_x, действующей на частицу, можно написать (38.1) в виде

$$U(x) = E - F_x \cdot (x - a). \tag{38.2}$$

Заметим, что в окрестности точки $x = a$ сила $F_x > 0$. В дальнейшем для упрощения записей мы будем опускать индекс x при F.

Из (38.2) вытекает соотношение

$$E - U(x) = F \cdot (x - a). \tag{38.3}$$

Подставив это значение $E - U(x)$ в уравнение Шредингера (5.8), получим

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_0 F}{\hbar^2}(x - a)\psi = 0. \tag{38.4}$$

Перейдем от переменной x к новой переменной ξ, связанной с x соотношением

$$\beta\xi = x - a, \tag{38.5}$$

причем выберем константу β так, чтобы коэффициенты при $d^2\psi/d\xi^2$ и при $\xi\psi$ в получившемся уравнении стали одинаковыми. Подстановка (38.5) в (38.4) дает

$$\frac{1}{\beta^2}\frac{d^2\psi}{d\xi^2}+\frac{2m_0F}{\hbar^2}\beta\xi\psi=0.$$

Из условия $1/\beta^2=2m_0F\beta/\hbar^2$ находим, что надо взять

$$\beta=(\hbar^2/2m_0F)^{1/3}. \tag{38.6}$$

Прежде чем продолжить исследование уравнения (38.4), выведем два вспомогательных соотношения, которые окажутся полезными в дальнейшем. В соответствии с (38.3)

$$p(x)=\sqrt{2m_0[E-U(x)]}=\sqrt{2m_0F\cdot(x-a)}=\sqrt{2m_0F\beta\xi}, \tag{38.7}$$

откуда

$$\xi=(1/2m_0F\beta)[p(x)]^2=\gamma[p(x)]^2, \tag{38.8}$$

где γ — положительная константа. Далее, приняв во внимание формулу (38.7), вычислим следующий интеграл:

$$\int_a^x p(x)\,dx=\int_0^\xi p(\xi)\,\beta\,d\xi=\sqrt{2m_0F\beta^3}\int_0^\xi \xi^{1/2}\,d\xi=\hbar\frac{2}{3}\xi^{3/2}.$$

Отсюда

$$\frac{2}{3}\xi^{3/2}=\frac{1}{\hbar}\int_0^x p(x)\,dx. \tag{38.9}$$

Обратимся снова к уравнению (38.4). Сделав подстановку (38.5) и разделив получившееся соотношение на $(2m_0F/\hbar^2)^{2/3}$, придем к уравнению

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}+\xi\psi=0, \tag{38.10}$$

которое тождественно с уравнением (V.5). Следовательно, его решением является функция Эйри $\Phi(\xi)$ (см. (V.2)). Таким образом, приближенное решение[1]) уравнения Шредингера в окрестности точки $x=a$ имеет вид

$$\psi(x)=C\Phi[\xi(x)], \tag{38.11}$$

[1]) Решение является приближенным из-за предположения о линейной зависимости U от x.

где $\xi(x)$ определяется соотношением (38.5). Коэффициент C введен для нормировки.

Множитель $\beta=(\hbar^2/2m_0F)^{1/3}$, вообще говоря, очень мал. Поэтому при $(x-a)$, отвечающих краям заштрихованной зоны (см. рис. 38.1), значения ξ будут по модулю очень большими. Следовательно, можно взять асимптотические выражения (V.6) для $\Phi(\xi)$.

Согласно (38.5) слева от точки $x=a$ переменная $\xi<0$ [1]). Поэтому нужно подставить в (38.11) второе из выражений (V.6):

$$\psi(x)=\frac{C}{2|\xi|^{1/4}}e^{-\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}} \qquad (x<a,\ \xi<0). \quad (38.12)$$

Из (38.9) вытекает, что [2])

$$\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}=\frac{2}{3}|\xi^{3/2}|=\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p(x)\,dx\right|. \quad (38.13)$$

Слева от точки $x=a$ импульс $p(x)=i|p(x)|$. Поэтому цепочку преобразований (38.13) можно продолжить следующим образом:

$$\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}=\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x i|p(x)|\,dx\right|=$$
$$=\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x |p(x)|\,dx\right|=-\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p(x)|\,dx \quad (38.14)$$

(напомним, что $x<a$). Подставив в знаменатель выражения (38.12) значение $|\xi|$ из (38.8), а в показатель экспоненты — выражение (38.14), получим

$$\psi(x)=\frac{A}{2\sqrt{|p(x)|}}\exp\left\{\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p(x)|\,dx\right\} \quad (x<a,\ E<U), \quad (38.15)$$

где $A=C/\gamma^{1/4}$. Эта функция затухает при удалении влево от точки $x=a$.

Справа от точки $x=a$ переменная $\xi>0$. Поэтому нужно взять первое из асимптотических

---

[1]) Это следует также из (38.8), поскольку слева от точки $x=a$ квадрат функции $p(x)$ отрицателен.

[2]) $|z^s|=|(\rho e^{i\alpha})^s|=|\rho^s e^{i\alpha s}|=\rho^s=|z|^s$,

выражений (V.6)

$$\psi(x)=\frac{C}{\xi^{1/4}}\sin\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2}+\frac{\pi}{4}\right). \qquad (38.16)$$

Здесь C имеет то же значение, что и в (38.12) (выражения (38.12) и (38.16) аппроксимируют одну и ту же функцию). Подстановка значений (38.8) и (38.9) приводит к формуле

$$\psi(x)=\frac{A}{\sqrt{p(x)}}\sin\left\{\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx+\frac{\pi}{4}\right\} \quad (x>a,\ E>U). \qquad (38.17)$$

Теперь мы можем согласовать коэффициенты C_1, C_2, C'_1, C'_2 квазиклассических функций (37.17) и (37.18). На левой границе заштрихованной области (см. рис. 38.1) должны совпадать функции (37.18) и (38.15). Для этого нужно в качестве x_0 взять координату точки поворота a. Кроме того, необходимо выполнение условий

$$C'_1=A/2, \quad C'_2=0, \qquad (38.18)$$

в результате чего (37.18) перейдет в (38.15).

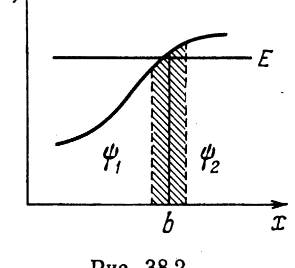


Рис. 38.2

На правой границе заштрихованной области должны совпадать функции (37.17) и (38.17). Если $x_0=a$, это произойдет при условии, что

$$C'_1=Ae^{i\pi/4}/2i, \quad C'_2=-Ae^{-i\pi/4}/2i, \qquad (38.19)$$

в результате чего (37.17) перейдет в (38.17).

Формулы (38.18) и (38.19) определяют граничные условия в точке поворота типа изображенной на рис. 38.1.

Итак, функции квазиклассического приближения в области их применимости имеют вид (38.15) слева от $x=a$ и (38.17) справа от $x=a$.

Проведя те же рассуждения для точки поворота типа изображенной на рис. 38.2, получим для

функций квазиклассического приближения следующие формулы:

$$\psi(x)=\frac{B}{2\sqrt{|p(x)|}}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_b^x |p(x)|\,dx\right\}\ (x>b,\ E<U), \tag{38.20}$$

$$\psi(x)=\frac{B}{\sqrt{p(x)}}\sin\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_b^x p(x)\,dx+\frac{\pi}{4}\right\}\ (x<b,\ E>U). \tag{38.21}$$

Дадим сводку правил «сшивания» функций у границ потенциальной ямы (рис. 38.3, *а*) или потенциального бугра (рис. 38.3, *б*):

слева от a

$$\psi=\frac{A}{2\sqrt{|p(x)|}}\exp\left\{\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p(x)|\,dx\right\},$$

справа от a

$$\psi=\frac{A}{\sqrt{p(x)}}\sin\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx+\frac{\pi}{4}\right), \tag{38.22}$$

слева от b

$$\psi=\frac{B}{\sqrt{p(x)}}\sin\left(-\frac{1}{\hbar}\int_b^x p(x)\,dx+\frac{\pi}{4}\right),$$

справа от b

$$\psi=\frac{B}{2\sqrt{|p(x)|}}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_b^x |p(x)|\,dx\right\}. \tag{38.23}$$

В следующем параграфе нам понадобится соотношение, связывающее два произвольных решения

а б

Рис. 38.3

уравнения Шредингера ψ_1 и ψ_2. Напишем уравнения, которым удовлетворяют эти функции

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\,\psi_1 = 0, \tag{38.24}$$

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\,\psi_2 = 0. \tag{38.25}$$

Умножив первое уравнение на ψ_2, а второе на ψ_1 и взяв их разность, получим

$$\psi_2\psi_1'' - \psi_1\psi_2'' = 0. \tag{38.26}$$

Вместе с тем

$$\psi_2\psi_1'' - \psi_1\psi_2'' = \frac{d}{dx}\left(\psi_2\psi_1' - \psi_1\psi_2'\right).$$

Отсюда с учетом (38.26) следует, что

$$\psi_1'\psi_2 - \psi_2'\psi_1 = \mathrm{const}. \tag{38.27}$$

Это и есть искомое соотношение.

Если ψ_1 и ψ_2 пропорциональны друг другу (т. е. практически совпадают, так как решение уравнения Шредингера всегда можно умножить на константу), то условие (38.27) принимает вид

$$\psi_1'\psi_2 - \psi_2'\psi_1 = 0. \tag{38.28}$$

Справедливо и обратное утверждение: если константа в соотношении (38.27) равна нулю (т. е. выполняется условие (38.28)), то

$$\psi_1 = C\psi_2,$$

где C — некоторое число. Действительно, пусть

$$\psi_1'\psi_2 - \psi_2'\psi_1 = 0.$$

Поделив это соотношение на не равное тождественно нулю произведение $\psi_1\psi_2$, получим

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2}. \tag{38.29}$$

Интегрирование соотношения (38.29) дает, что

$$\ln\psi_1 = \ln\psi_2 + \ln C,$$

откуда

$$\psi_1 = C\psi_2, \tag{38.30}$$

что и требовалось доказать.

§ 39. Правило квантования Бора — Зоммерфельда [1])

Рассмотрим в квазиклассическом приближении задачу о движении частицы в потенциальной яме (рис. 39.1). Как следует из изложенного в предыдущем параграфе, при любом значении энергии частицы E существует решение уравнения Шредингера, которое убывает при x, стремящемся к $-\infty$, и в классически дозволенной области ($a < x < b$) имеет вид

$$\varphi_1 = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right]. \qquad (39.1)$$

Имеется также (вообще говоря, другое) решение того же уравнения, которое убывает при x, стремящемся к $+\infty$, и в области $a < x < b$ имеет вид

$$\varphi_2 = \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_x^b p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right]. \qquad (39.2)$$

Связанное с импульсом p значение энергии E будет собственным в случае, если эти две функции совпадают (или отличаются на постоянный множитель). Но это означает, что функции (39.1) и (39.2) удовлетворяют условию (38.28). Подставив в это соотношение вместо ψ_1 и ψ_2 функции (39.1) и (39.2), получим

$$\varphi_1'\varphi_2 - \varphi_2'\varphi_1 =$$

$$= \frac{AB}{\hbar}\cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right]\sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_x^b p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right] +$$

$$+ \frac{AB}{\hbar}\cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_x^b p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right]\sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right] =$$

$$= \frac{AB}{\hbar}\sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^b p(x)\,dx + \frac{\pi}{2}\right], \qquad (39.3)$$

---

[1]) Этот и следующий параграфы написаны С. П. Аллилуевым.

Окончательный результат не зависит от x и, следовательно, является константой. Это важно, поскольку мы подставили в точное соотношение (38.27) приближенные выражения для функций φ_1 и φ_2.

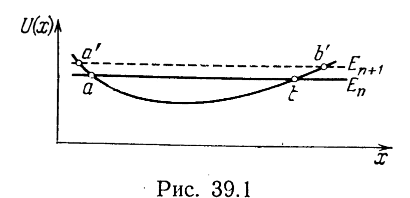


Рис. 39.1

Правая часть равенства (39.3) обращается в нуль при выполнении условия

$$\frac{1}{\hbar}\int_a^b p(x)\,dx + \pi/2 = (n+1)\,\pi,$$

или

$$\int_a^b p(x)\,dx = (n + 1/2)\,\pi\hbar. \qquad (39.4)$$

Полученное соотношение представляет собой *правило квантования Бора — Зоммерфельда.*

Выясним смысл квантового числа n. При изменении x от a до b выражение, стоящее под знаком синуса в функции

$$\psi_n(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}}\sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right], \qquad (39.5)$$

изменяется от $\pi/4$ до $(n+3/4)\pi$, причем n раз принимает значение, кратное π, при котором функция (39.5) обращается в нуль. Таким образом, квантовое число n совпадает с числом узлов собственной функции данной задачи.

Учтя выражение для длины волны де Бройля $\lambda = 2\pi\hbar/p$, запишем квазиклассическое правило квантования (39.4) в виде

$$\int_a^b \frac{dx}{\lambda/2} = n + 1/2. \qquad (39.6)$$

Отсюда следует, что в промежутке от a до b укладывается $n+1/2$ полуволн де Бройля. Для сравнения отметим, что в случае движения частицы в одномерной бесконечно глубокой потенциальной яме внутри ямы укладывается целое число полуволн.

Обратимся к вопросу о точности правила квантования (39.4). Очевидно, что точность этого правила зависит от точности тех функций φ_1 и φ_2, которые были подставлены в точное соотношение (38.28). В качестве меры точности квазиклассических функций возьмем отличие величины $|d\lambda/dx|$ от единицы. Поскольку особыми точками для квазиклассических функций являются точки поворота a и b, естественно потребовать выполнения условия $|d\lambda/dx| \ll 1$ примерно посредине между точками a и b. Но это означает, что между a и b должно укладываться большое число длин волн де Бройля. Отсюда с учетом (39.6) получаем интересующее нас условие

$$n \gg 1. \tag{39.7}$$

Это условие можно принять в качестве критерия применимости правила (39.4).

Найдем из условия нормировки пси-функции значение постоянной A. Имеем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n|^2 dx = 1;$$

пренебрегая вкладом в этот интеграл от неклассической области, напишем условие нормировки в виде

$$1 = A^2 \int_a^b \frac{\sin^2\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx + \frac{\pi}{4}\right] dx}{p(x)}.$$

В связи с тем, что синус в подынтегральном выражении совершает быстрые осцилляции, приближенно можно заменить квадрат синуса его средним значением, равным 1/2. В результате получим

$$1 = A^2 \frac{1}{2} \int_a^b \frac{dx}{p(x)}.$$

Последний интеграл может быть выражен через период классических колебаний τ (т. е. время, затрачиваемое частицей на прохождение пути от точки a до точки b и обратно)

$$1 = A^2 \frac{1}{2} \frac{1}{m} \int_a^b \frac{dx}{v(x)} = A^2 \frac{1}{2} \frac{1}{m} \frac{\tau}{2}. \tag{39.8}$$

Таким образом,

$$A = 2\sqrt{\frac{m}{\tau}} = \sqrt{\frac{2m\omega}{\pi}} \tag{39.9}$$

(ω — частота колебаний).

Следовательно, пси-функция частицы может быть написана в виде

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2m\omega}{\pi p(x)}} \sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right]. \tag{39.10}$$

Движение классической частицы в рассматриваемых условиях изображается на фазовой плоскости замкнутой кривой, симметричной относительно оси x (рис. 39.2; сплошной линией изображена кривая, отвечающая энергии E_n, штриховой линией — кривая, отвечающая энергии E_{n+1}). Эта кривая называется *фазовой траекторией*. Отметим, что по оси ординат откладывается проекция импульса на ось x, т. е. p_x, в то время как $p(x)$, стоящее под знаком интеграла в (39.10), означает модуль импульса в точке x.

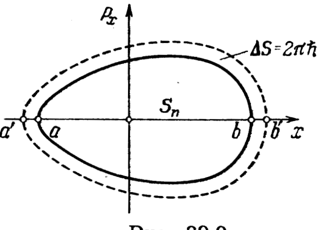


Рис. 39.2

Площадь, охватываемая фазовой траекторией, отвечающей энергии E, равна

$$S(E) = \oint p_x\,dx = 2\int_a^b p(x)\,dx. \tag{39.11}$$

Следовательно, правило квантования может быть представлено в виде

$$S(E_n) = \oint p_x\,dx = 2\pi\hbar(n + 1/2). \tag{39.12}$$

Из формулы (39.12) вытекает, что при переходе из n-го состояния в $(n+1)$-е площадь, охватываемая фазовой кривой, возрастает на

$$\Delta S = 2\pi\hbar. \tag{39.13}$$

Следовательно каждому квантовому состоянию соответствует на фазовой плоскости ячейка площадью $2\pi\hbar$. Обобщив этот результат на случай движения в пространстве трех измерений, получим, что каждому состоянию соответствуют в фазовом пространстве ячейка объемом $(2\pi\hbar)^3$. Следовательно, число состояний, соответствующих фазовому объему $\Omega = \Delta x\,\Delta y\,\Delta z\,\Delta p_x\,\Delta p_y\,\Delta p_z$, равно

$$N = \frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{\Delta x\,\Delta y\,\Delta z\,\Delta p_x\,\Delta p_y\,\Delta p_z}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{39.14}$$

Эта формула играет большую роль в статистической физике.

Найдем приближенное выражение для расстояния ΔE между соседними уровнями энергии E_{n+1} и E_n. Для этого воспользуемся тем, что при больших значениях E_n справедливо приближенное равенство

$$S(E_{n+1}) - S(E_n) \simeq \frac{dS}{dE}(E_{n+1} - E_n). \tag{39.15}$$

Но

$$\frac{dS}{dE} = \frac{d}{dE}\,2\int_a^b p\,dx = 2\int_a^b \frac{dp}{dE}\,dx = 2\int_a^b \frac{dx}{v} = \tau.$$

Соответственно

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n \simeq \frac{2\pi\hbar}{\tau} = \hbar\omega_{\text{кл}}(E_n), \tag{39.16}$$

где $\omega_{\text{кл}}$ — частота колебаний классической частицы, отвечающая энергии E_n.

В заключение применим правило квантования к линейному гармоническому осциллятору. В этом случае фазовая траектория является эллипсом, описываемым уравнением

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = E. \tag{39.17}$$

Напишем это уравнение в каноническом виде

$$\frac{p^2}{2mE}+\frac{m\omega^2x^2}{2E}=1. \tag{39.18}$$

Согласно (39.12) площадь, ограниченная фазовой траекторией (т. е. площадь эллипса), равна $2\pi\hbar(n+1/2)$. Следовательно, можно написать равенство

$$S(E_n)=\pi\sqrt{2mE_n}\sqrt{2E_n/m\omega^2}=2\pi E_n/\omega=2\pi\hbar(n+1/2). \tag{39.19}$$

Отсюда для энергии осциллятора получается значение

$$E_n=\hbar\omega(n+1/2), \tag{39.20}$$

совпадающее с точным (см. (25.9)).

§ 40. Прохождение через потенциальный барьер

Потенциальным барьером называется участок, на котором потенциальная энергия $U(x)$ превышает полную энергию частицы E (рис. 40.1). Классическая частица преодолеть такой барьер не может. Для квантовой же частицы имеется отличная от нуля вероятность оказаться по другую сторону барьера, т. е. как бы пройти сквозь туннель в барьере. Соответственно это явление называется *туннельным эффектом.*

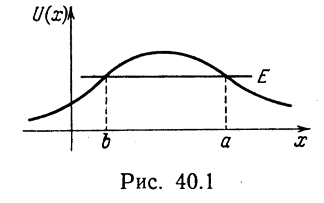


Рис. 40.1

Поскольку классическая частица преодолеть барьер не может, следует ожидать, что вытекающая из законов квантовой механики вероятность проникновения частицы через барьер очень мала.

Пусть частица падает на барьер, двигаясь слева направо. Тогда решение уравнения Шредингера должно содержать слева от барьера как падающую, так и отраженную волну, а справа от барьера лишь волну, прошедшую через барьер. Таким образом,

при $x < b$

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_b^x p(x)\,dx\right] + \frac{C_2}{\sqrt{p(x)}} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_b^x p(x)\,dx\right], \quad (40.1)$$

а при $x > a$

$$\psi(x) = \frac{C_3}{\sqrt{p(x)}} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx\right]. \quad (40.2)$$

Можно предполагать, что в классически недоступной области ($b < x < a$) решение нужно взять в виде линейной комбинации убывающей и возрастающей экспонент. Но ясно, что коэффициент при возрастающей экспоненте будет очень мал. Поэтому с той точностью, с которой мы решаем задачу, этот коэффициент можно положить равным нулю, т. е. считать, что внутри барьера решение описывается лишь затухающей экспонентой

$$\psi(x) = \frac{C_4}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_b^x |p(x)|\,dx\right]. \quad (40.3)$$

Но тогда согласно формулам сшивания квазиклассических решений слева от барьера решение будет иметь вид синуса. Это означает, что амплитуды падающей и отраженной волн будут приблизительно одинаковыми. Это дает возможность приравнять амплитуду C_4 затухающей экспоненты и амплитуду падающей волны C_1

$$|C_1| = |C_4|. \quad (40.4)$$

Остается связать амплитуду затухающей экспоненты C_4 с амплитудой прошедшей волны C_3 (при $x > a$). С этой целью воспользуемся соотношением (38.27), взяв в качестве первого решения (ψ_1) решение рассматриваемой нами задачи, а в качестве второго (ψ_2) квазиклассическое решение (38.22). Таким образом, нам нужно найти значения константы (стоящей справа в (38.27)) левее и правее точки a, а затем приравнять эти значения.

Подставив в соотношение (38.27) вместо ψ_1 и ψ_1' функцию (40.3) и ее производную, а вместо ψ_2 и ψ_2' — функцию

$$\frac{A}{2\sqrt{|p(x)|}}\exp\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p(x)|\,dx\right]$$

(см. (38.22)) и ее производную, придем для $x < a$ к формуле

$$-\frac{AC_4}{\hbar}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_b^a |p(x)|\,dx\right] = \text{const}_1. \qquad (40.5)$$

Аналогично, подставив в (38.27) вместо ψ_1 и ψ_1' функцию (40.2) и ее производную, а вместо ψ_2 и ψ_2' — функцию

$$\frac{A}{\sqrt{p(x)}}\sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right]$$

(см. (38.22)) и ее производную, придем после несложных, но громоздких преобразований[1]) к формуле для $x > a$:

$$-\frac{AC_3}{\hbar}\exp(-i\pi/4) = \text{const}_2. \qquad (40.6)$$

Равенство констант означает равенство левых частей формул (40.5) и (40.6)

$$-\frac{AC_4}{\hbar}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_b^a |p(x)|\,dx\right] = -\frac{AC_3}{\hbar}\exp(-i\pi/4),$$

откуда

$$C_3 = C_4\exp(i\pi/4)\cdot\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_b^a |p(x)|\,dx\right]. \qquad (40.7)$$

---

[1]) В ходе преобразований нужно выразить синус и косинус через экспоненты. Целесообразно применить обозначение

$$Z = \frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx.$$

Теперь можно найти коэффициент прохождения частиц через потенциальный барьер. Он определяется как отношение потока частиц, прошедших через барьер, к потоку частиц, падающих на барьер. Потоку частиц можно сопоставить плотность потока вероятности, определяемую формулой (6.5). В одномерном случае эта формула имеет вид

$$\mathbf{j} = \mathbf{e}_x \frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^* \frac{d\psi}{dx} - \psi \frac{d\psi^*}{dx}\right). \tag{40.8}$$

Соответственно коэффициент прохождения D вычисляется по формуле

$$D = \frac{j_{\text{прошедш}}}{j_{\text{пад}}}, \tag{40.9}$$

где $j_{\text{прошедш}}$ — модуль плотности потока вероятности для прошедших частиц, а $j_{\text{пад}}$ — модуль плотности потока вероятности для падающих частиц.

Пси-функция для частиц, прошедших через барьер, определяется формулой (40.2). Пси-функция для частиц, падающих на барьер, представляет собой первое слагаемое в формуле (40.1). В обоих случаях пси-функция имеет вид

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \exp\left[\pm \frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx\right].$$

На достаточно большом расстоянии от границы барьера импульс $p(x)$ можно считать постоянным и полагать, что

$$\frac{d\psi}{dx} = \psi \cdot \left[\pm i \frac{p(x)}{\hbar}\right].$$

Следовательно,

$$\psi^* \frac{d\psi}{dx} - \psi \frac{d\psi^*}{dx} = \psi^*\psi\left(\pm i \frac{p}{\hbar}\right) - \psi\psi^*\left(\mp i \frac{p}{\hbar}\right) =$$

$$= \pm 2\psi\psi^* i \frac{p}{\hbar} = \pm i2|C|^2 \frac{p}{\hbar}. \tag{40.10}$$

С учетом (40.8) и (40.10)

$$j_{\text{прошедш}} = 2|C_3|^2 \frac{1}{\hbar}$$

(см. (40.2)),

$$j_{\text{пад}} = 2|C_1|^2 \frac{1}{\hbar}$$

(см. первое слагаемое в (40.1)). Соответственно

$$D = \frac{|C_3|^2}{|C_1|^2} = \frac{|C_3|^2}{|C_4|^2}$$

(мы воспользовались соотношением (40.4)). С учетом (40.7) получаем

$$D \simeq \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\int_b^a |p(x)|\,dx\right]. \qquad (40.11)$$

Условием применимости формулы (40.11) является предполагавшаяся при ее выводе малость коэффициента D, что равнозначно условию

$$\frac{1}{\hbar}\int_b^a |p(x)|\,dx \gg 1, \qquad (40.12)$$

которое является аналогом условия (39.7): на промежутке от b до a должно укладываться большое число длин волн де Бройля (волн затухания).

Глава VIII

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЧАСТИЦ СО СПИНОМ

§ 41. Пси-функция частицы со спином

Ряд экспериментальных фактов (тонкая структура спектральных линий, аномальный эффект Зеемана и т. п.) указывает на существование у микрочастиц специфической внутренней степени свободы. С этой степенью свободы связан собственный угловой момент частицы $\mathbf{M}_s$, получивший название *спина*.

Спин имеет сугубо квантовый характер. При переходе к классической механике (при $\hbar \to 0$) спин обращается в нуль. Поэтому спин не имеет классического аналога.

Существование и величина спина электрона строго вытекают из релятивистской квантовой механики. Однако ряд свойств частиц со спином может быть получен и без привлечения релятивистской теории, на основании общих квантовомеханических соображений и небольшого числа экспериментальных фактов. В настоящей главе излагается полуэмпирическая теория частиц со спином.

Пси-функция частицы со спином зависит не только от ее пространственных координат, но также и от четвертой координаты σ, характеризующей внутреннее состояние частицы:

$$\psi = \psi(x, y, z, \sigma, t). \qquad (41.1)$$

В качестве координаты σ принимается величина проекции спина M_{sz} на произвольную ось z, выраженная в единицах $\hbar$ $(M_{sz} = \sigma\hbar)$. Координата σ принимает $2s+1$ дискретных значений, отличающихся друг от друга на единицу:

$$\sigma = s,\ s-1,\ \ldots,\ -s+1,\ -s, \qquad (41.2)$$

где s — квантовое число, определяющее величину квадрата спина по формуле, аналогичной (19.10):

$$\mathbf{M}_s^2 = \hbar^2 s(s+1). \tag{41.3}$$

Ввиду дискретности переменной σ ее значения можно приписывать пси-функции в качестве индекса. Следовательно, функцию (41.1) можно рассматривать как совокупность нескольких различных функций пространственных координат, отличающихся значением индекса σ. Эту совокупность можно записать в виде матрицы-столбца с $2s+1$ строками:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_{\sigma_1} \\ \psi_{\sigma_2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \psi_{\sigma_{2s+1}} \end{pmatrix}. \tag{41.4}$$

Выражение $|\psi_{\sigma_i}(x, y, z, t)|^2 dV$ определяет вероятность того, что в данный момент времени частица находится в элементе объема dV, причем проекция ее спина на ось z равна $\hbar\sigma_i$. Величина

$$P_i = \int |\psi_{\sigma_i}(x, y, z, t)|^2 dV$$

дает вероятность того, что в данный момент времени частица, находясь в одной из точек пространства, имеет проекцию спина, равную $\hbar\sigma_i$. Сумма таких вероятностей должна быть равна единице. Следовательно, условие нормировки функции (41.4) имеет вид

$$\sum_i \int |\psi_{\sigma_i}(x, y, z, t)|^2 dV = 1. \tag{41.5}$$

В дальнейшем мы в основном будем рассматривать частицы со спином, равным $^1/_2$ ($s = {^1/_2}$). В этом случае координата σ может принимать лишь два значения: $\sigma_1 = +{^1/_2}$ и $\sigma_2 = -{^1/_2}$, так что

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_{+1/2} \\ \psi_{-1/2} \end{pmatrix}. \tag{41.6}$$

Если вероятности проекций спина не зависят от координат частицы, т. е. вероятность иметь то или

иное значение проекции спина и вероятность находиться в различных точках пространства не зависят друг от друга, функция (41.1) может быть представлена в виде произведения двух функций:

$$\psi(x, y, z, \sigma, t) = \psi(x, y, z, t) \cdot \varphi(\sigma). \qquad (41.7)$$

Множитель $\psi(x, y, z, t)$ есть обычная (координатная) пси-функция, множитель $\varphi(\sigma)$ — спиновая пси-функция, которая может принимать только два[1]) значения:

$$\varphi(+{}^1/_2) = a_1 \quad \text{и} \quad \varphi(-{}^1/_2) = a_2.$$

При подстановке выражения (41.7) в (41.6) координатную функцию можно вынести за знак матрицы, в результате чего получится следующее выражение для ψ:

$$\psi(x, y, z, \sigma, t) = \psi(x, y, z, t)\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}. \qquad (41.8)$$

Таким образом,

$$\varphi(\sigma) = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \qquad (41.9)$$

где a_1 и a_2 — некоторые, вообще говоря, комплексные числа. Величины $|a_1|^2$ и $|a_2|^2$ дают вероятности того, что проекция спина M_{sz} имеет значения соответственно $+\hbar/2$ и $-\hbar/2$. Для нормированной пси-функции должно выполняться условие:

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1. \qquad (41.10)$$

Если

$$\varphi(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad (41.11)$$

т. е. $a_1 = 1$, $a_2 = 0$, проекция спина имеет определенное значение, равное $+\hbar/2$. Если

$$\varphi(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \qquad (41.12)$$

проекция спина имеет определенное значение, равное $-\hbar/2$. Если оба числа, a_1 и a_2, отличны от нуля, частица будет находиться в состоянии, в котором проекция спина не имеет определенного значения.

---

[1]) В общем случае $2s + 1$ значение.

§ 42. Операторы спина

Найдем вид линейных операторов $\hat{Q}$, которые могут действовать на спиновые функции. Их действие на некоторую спиновую функцию $\varphi(\sigma)$ должно превращать ее в другую, тоже спиновую функцию $f(\sigma)$:

$$f(\sigma) = \hat{Q}\varphi(\sigma). \tag{42.1}$$

Согласно (41.9) функции $\varphi(\sigma)$ и $f(\sigma)$ представляют собой матрицы-столбцы:

$$\varphi(\sigma) = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \quad f(\sigma) = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}. \tag{42.2}$$

Отсюда следует, что оператор $\hat{Q}$ должен иметь вид двухрядной (в общем случае $(2s+1)$-рядной) квадратной матрицы:

$$\hat{Q} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} \\ Q_{21} & Q_{22} \end{pmatrix}. \tag{42.3}$$

Подставив матрицы (42.2) и (42.3) в уравнение (42.1), получим

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} \\ Q_{21} & Q_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11}a_1 + Q_{12}a_2 \\ Q_{21}a_1 + Q_{22}a_2 \end{pmatrix}$$

(мы перемножили матрицы Q и a). Таким образом, действие оператора $\hat{Q}$ на функцию с компонентами a_1 и a_2 переводит ее в функцию с компонентами:

$$b_1 = Q_{11}a_1 + Q_{12}a_2 \quad \text{и} \quad b_2 = Q_{21}a_1 + Q_{22}a_2,$$

что можно записать так:

$$\hat{Q}\varphi = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} \\ Q_{21} & Q_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11}a_1 + Q_{12}a_2 \\ Q_{21}a_1 + Q_{22}a_2 \end{pmatrix}. \tag{42.4}$$

Если разбиение пси-функции на координатную и спиновую составляющие невозможно, то формула (42.4) должна быть видоизменена следующим образом:

$$\hat{Q}\psi = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} \\ Q_{21} & Q_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\sigma_1} \\ \psi_{\sigma_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11}\psi_{\sigma_1} + Q_{12}\psi_{\sigma_2} \\ Q_{21}\psi_{\sigma_1} + Q_{22}\psi_{\sigma_2} \end{pmatrix}. \tag{42.5}$$

Итак, любой оператор, действующий на спиновую функцию (41.6), должен иметь вид (42.3). В частности, такой вид должны иметь оператор квадрата спина $\hat{\mathbf{s}}^2$ и операторы проекций спина на координат-

ные оси: $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$. Для этих операторов имеют место такие же перестановочные соотношения, как и для операторов орбитального углового момента (см. (16.12) и (16.15)), а именно:

$$\hat{s}_x\hat{s}_y - \hat{s}_y\hat{s}_x = i\hbar\hat{s}_z, \quad \hat{s}_y\hat{s}_z - \hat{s}_z\hat{s}_y = i\hbar\hat{s}_x, \quad \hat{s}_z\hat{s}_x - \hat{s}_x\hat{s}_z = i\hbar\hat{s}_y, \tag{42.6}$$

$$\widehat{\mathbf{s}^2}\hat{s}_x - \hat{s}_x\widehat{\mathbf{s}^2} = 0, \quad \widehat{\mathbf{s}^2}\hat{s}_y - \hat{s}_y\widehat{\mathbf{s}^2} = 0, \quad \widehat{\mathbf{s}^2}\hat{s}_z - \hat{s}_z\widehat{\mathbf{s}^2} = 0. \tag{42.7}$$

Операторы квадрата и проекций спина связаны соотношением (см. (15.10))

$$\hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \widehat{\mathbf{s}^2}. \tag{42.8}$$

Из правил коммутации следует, что квадрат спина и, скажем, проекция спина на ось z могут одновременно иметь определенные значения, так что их матрицы можно одновременно привести к диагональному виду. Две другие проекции спина будут при этом неопределенными, а их матрицы недиагональными.

Если рассматривать операторы $\widehat{\mathbf{s}^2}$ и $\hat{s}_z$ в их собственном представлении, то диагональные элементы соответствующих матриц будут равны собственным значениям операторов, а недиагональные элементы будут нулями. Собственные значения оператора $\widehat{\mathbf{s}^2}$ равны $\hbar^2 s(s+1) = \hbar^2\, {}^1/_2({}^1/_2 + 1) = {}^3/_4\hbar^2$. Собственные значения оператора $\hat{s}_z$ равны $+\hbar/2$ и $-\hbar/2$. Следовательно,

$$\widehat{\mathbf{s}^2} = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{42.9}$$

$$\hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{42.10}$$

Квадрат оператора (42.10) равен

$$\hat{s}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{3}\widehat{\mathbf{s}^2}. \tag{42.11}$$

Чтобы найти операторы $\hat{s}_x$ и $\hat{s}_y$, определим сначала вид вспомогательных операторов:

$$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y \quad \text{и} \quad \hat{s}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y \tag{42.12}$$

(ср. с (I.3)). Как и операторы $\hat{s}_x$ и $\hat{s}_y$, эти вспомогательные операторы представляют собой квадрат-

ные двухрядные матрицы. Установив вид операторов $\hat{s}_+$ и $\hat{s}_-$ и взяв их сумму, мы получим $\hat{s}_x$, вычтя же их друг из друга, получим $\hat{s}_y$.

Найдем коммутаторы операторов (42.12) с оператором $\hat{s}_z$. Воспользовавшись формулами (42.6), получим

$$[\hat{s}_+, \hat{s}_z] = (\hat{s}_x + i\hat{s}_y)\hat{s}_z - \hat{s}_z(\hat{s}_x + i\hat{s}_y) = \\ = (\hat{s}_x\hat{s}_z - \hat{s}_z\hat{s}_x) + i(\hat{s}_y\hat{s}_z - \hat{s}_z\hat{s}_y) = \\ = (-i\hbar\hat{s}_y) + i(i\hbar\hat{s}_x) = -\hbar(\hat{s}_x + i\hat{s}_y) = -\hbar\hat{s}_+.$$

Таким образом,

$$[\hat{s}_+, \hat{s}_z] = \hat{s}_+\hat{s}_z - \hat{s}_z\hat{s}_+ = -\hbar\hat{s}_+. \qquad (42.13)$$

Аналогичные вычисления дают

$$[\hat{s}_-, \hat{s}_z] = \hat{s}_-\hat{s}_z - \hat{s}_z\hat{s}_- = \hbar\hat{s}_-. \qquad (42.14)$$

Обозначив собственное значение оператора $\hat{s}_z$ символом $\sigma\hbar$, можно написать:

$$\hat{s}_z\psi_\sigma = \sigma\hbar\psi_\sigma, \qquad (42.15$$

где ψ_σ — собственная функция[1]) оператора $\hat{s}_z$, отвечающая собственному значению $\sigma\hbar$. Подействуем оператором $\hat{s}_+$ на уравнение (42.15):

$$\hat{s}_+\hat{s}_z\psi_\sigma = \sigma\hbar\hat{s}_+\psi_\sigma.$$

Преобразовав левую часть с помощью соотношения (42.13), получим

$$\hat{s}_z\hat{s}_+\psi_\sigma - \hbar\hat{s}_+\psi_\sigma = \sigma\hbar\hat{s}_+\psi_\sigma,$$

что можно записать следующим образом:

$$\hat{s}_z(\hat{s}_+\psi_\sigma) = (\sigma + 1)\hbar(\hat{s}_+\psi_\sigma). \qquad (42.16)$$

Полученный результат означает, что функция $\hat{s}_+\psi_\sigma$ с точностью до произвольного постоянного множителя λ совпадает с собственной функцией опера-

---

[1]) Операторы $\hat{\mathbf{s}}^2$, $\hat{s}_z$ и $\hat{H}$ коммутируют друг с другом и, следовательно имеют общие собственные функции. Соответственно матрицы этих операторов могут быть одновременно приведены к диагональному виду. Под ψ_σ в (42.15) подразумевается общая собственная функция трех операторов. Она, в частности, является и собственной функцией оператора $\hat{s}_z$. Функция ψ_σ удовлетворяет, кроме (42.15), еще двум уравнениям:

$$\hat{H}\psi_\sigma = E\psi_\sigma, \quad \hat{\mathbf{s}}^2\psi_\sigma = M_s^2\psi_\sigma.$$

тора $\hat{s}_z$, отвечающей собственному значению $(\sigma + 1)\hbar$. Следовательно, оператор $\hat{s}_+$, действуя на функцию ψ_σ, превращает ее в $\lambda\psi_{\sigma+1}$:

$$\hat{s}_+\psi_\sigma = \lambda\psi_{\sigma+1}.$$

Размерность $\hat{s}_+$ совпадает с размерностью $\hbar$ (см. (42.12) и (42.10), размерности $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$ и $\hat{s}_z$ одинаковы). Поэтому константу λ можно представить в виде: $\lambda = \hbar c_1$, где c_1 — безразмерная постоянная. В результате получим соотношение

$$\hat{s}_+\psi_\sigma = \hbar c_1 \psi_{\sigma+1}. \tag{42.17}$$

Подействовав на уравнение (42.15) оператором $\hat{s}_-$ и воспользовавшись соотношением (42.14), легко получить, что

$$\hat{s}_-\psi_\sigma = \hbar c_2 \psi_{\sigma-1}. \tag{42.18}$$

Теперь можно найти матричные элементы операторов $\hat{s}_+$ и $\hat{s}_-$ в s_z-представлении. Для $\hat{s}_+$ имеем

$$(s_+)_{\sigma\sigma'} = \langle \psi_\sigma \,|\, \hat{s}_+\psi_{\sigma'} \rangle = \langle \psi_\sigma \,|\, \hbar c_1 \psi_{\sigma'+1} \rangle = \hbar c_1 \delta_{\sigma,\, \sigma'+1}. \tag{42.19}$$

Индексы σ и σ' принимают два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Отличен от нуля (причем равен $\hbar c_1$) только тот матричный элемент, у которого $\sigma = \sigma' + 1$. Следовательно,

$$\hat{s}_+ = \begin{pmatrix} (s_+)_{1/2,\,1/2} & (s_+)_{1/2,\,-1/2} \\ (s_+)_{-1/2,\,1/2} & (s_+)_{-1/2,\,-1/2} \end{pmatrix} = \hbar c_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{42.20}$$

(мы так расположили значения индекса σ в ряду (41.2), что в направлении слева направо численные значения σ убывают).

Найдем элементы матрицы $\hat{s}_-$. В соответствии с (42.18)

$$(s_-)_{\sigma,\,\sigma'} = \langle \psi_\sigma \,|\, \hat{s}_-\psi_{\sigma'} \rangle = \langle \psi_\sigma \,|\, \hbar c_2 \psi_{\sigma'-1} \rangle = \hbar c_2 \delta_{\sigma,\, \sigma'-1}. \tag{42.21}$$

У этой матрицы отличен от нуля лишь элемент, у которого $\sigma = \sigma' - 1$. Поэтому

$$\hat{s}_- = \begin{pmatrix} (s_-)_{1/2,\,1/2} & (s_-)_{1/2,\,-1/2} \\ (s_-)_{-1/2,\,1/2} & (s_-)_{-1/2,\,-1/2} \end{pmatrix} = \hbar c_2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{42.22}$$

Операторы, так же как и пси-функции, определяются с точностью до произвольного фазового мно-

жителя. Поэтому можно считать постоянные c_1 и c_2 в (42.20) и (42.22) вещественными.

Между элементами матриц (42.20) и (42.22) имеется соотношение, которое позволяет установить связь между константами c_1 и c_2.

Чтобы найти это соотношение, напишем в соответствии с формулами (42.12) два равенства:

$$(s_+)_{\sigma,\sigma'} = (s_x)_{\sigma,\sigma'} + i\,(s_y)_{\sigma,\sigma'}, \qquad (42.23)$$

$$(s_-)_{\sigma,\sigma'} = (s_x)_{\sigma,\sigma'} - i\,(s_y)_{\sigma,\sigma'}. \qquad (42.24)$$

Из (42.24) вытекает, что $(s_-)^*_{\sigma',\sigma} = (s_x)^*_{\sigma',\sigma} + i\,(s_y)^*_{\sigma',\sigma}$. Но в силу эрмитовости операторов $\hat{s}_x$ и $\hat{s}_y$ выполняются условия: $(s_x)^*_{\sigma',\sigma} = (s_x)_{\sigma,\sigma'}$ и $(s_y)^*_{\sigma',\sigma} = (s_y)_{\sigma,\sigma'}$. Следовательно,

$$(s_-)^*_{\sigma',\sigma} = (s_x)_{\sigma,\sigma'} + i\,(s_y)_{\sigma,\sigma'} = (s_+)_{\sigma,\sigma'}. \qquad (42.25)$$

Это и есть искомое соотношение.

Из (42.20) и (42.22) вытекает, что $(s_+)_{1/2,\,-1/2} = \hbar c_1$, $(s_-)^*_{-1/2,\,1/2} = (s_-)_{-1/2,\,1/2} = \hbar c_2$. Согласно (42.25) $(s_-)^*_{-1/2,\,1/2} = (s_+)_{1/2,\,-1/2}$, откуда получаем, что $c_1 = c_2 = c$. Таким образом, индексы 1 и 2 при c в матрицах (42.20) и (42.22) можно опустить.

В соответствии с (42.12) оператор $\hat{s}_x$ равен полусумме матриц (42.20) и (42.22), т. е.

$$\hat{s}_x = c\,\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \qquad (42.26)$$

Разделив разность матриц (42.20) и (42.22) на $2i$ (что эквивалентно умножению на $-i/2$), найдем, что

$$\hat{s}_y = c\,\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \qquad (42.27)$$

Возведя матрицы (42.26) и (42.27) в квадрат, получим

$$\begin{aligned} \hat{s}_x^2 &= c^2\frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = c^2\frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ \hat{s}_y^2 &= c^2\frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = c^2\frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \qquad (42.28)$$

Найдем сумму матриц (42.28) и (42.11):

$$\hat{s}_x^2+\hat{s}_y^2+\hat{s}_z^2=c^2\frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}+c^2\frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}+ \\ +\frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}=\frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1+2c^2&0\\0&1+2c^2\end{pmatrix}.$$

Согласно (42.8) полученная нами матрица должна совпасть с матрицей (42.9). Для этого нужно положить $c=1$. Подставив это значение в (42.26) и (42.27), получим окончательно

$$\hat{s}_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}, \tag{42.29}$$

$$\hat{s}_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}. \tag{42.30}$$

В соответствии с формулами (42.11) и (42.28) (в (42.28) нужно положить $c^2=1$) получается, что

$$\hat{s}_x^2=\hat{s}_y^2=\hat{s}_z^2. \tag{42.31}$$

Матрицы

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\quad \sigma_y=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix},\quad \sigma_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix} \tag{42.32}$$

называются *матрицами Паули*. Воспользовавшись этими матрицами, выражения (42.29), (42.30) и (42.10) можно записать следующим образом:

$$\hat{s}_x=\frac{\hbar}{2}\sigma_x,\quad \hat{s}_y=\frac{\hbar}{2}\sigma_y,\quad \hat{s}_z=\frac{\hbar}{2}\sigma_z. \tag{42.33}$$

Найдем произведения матриц σ_x и σ_y:

$$\sigma_x\sigma_y=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}i&0\\0&-i\end{pmatrix}=i\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}=i\sigma_z,$$

$$\sigma_y\sigma_x=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}= \\ =\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}=-i\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}=-i\sigma_z.$$

Аналогичные формулы получаются и для других пар матриц. Следовательно,

$$\sigma_x\sigma_y=-\sigma_y\sigma_x=i\sigma_z,\quad \sigma_y\sigma_z=-\sigma_z\sigma_y=i\sigma_x, \\ \sigma_z\sigma_x=-\sigma_x\sigma_z=i\sigma_y. \tag{42.34}$$

Из соотношений (42.34) легко получить правила коммутации для матриц Паули:

$$\sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2i\sigma_z, \quad \sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y = 2i\sigma_x, \quad \sigma_z\sigma_x - \sigma_x\sigma_z = 2i\sigma_y. \tag{42.35}$$

Из (42.34) вытекает также, что

$$\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = 0, \quad \sigma_y\sigma_z + \sigma_z\sigma_y = 0, \quad \sigma_z\sigma_x + \sigma_x\sigma_z = 0. \tag{42.36}$$

Последние соотношения означают, что матрицы Паули антикоммутируют друг с другом (см. (10.21)). Очевидно, что аналогичные правила антикоммутации имеют место также и для операторов проекций спина:

$$\hat{s}_x\hat{s}_y + \hat{s}_y\hat{s}_x = 0, \quad \hat{s}_y\hat{s}_z + \hat{s}_z\hat{s}_y = 0, \quad \hat{s}_z\hat{s}_x + \hat{s}_x\hat{s}_z = 0. \tag{42.37}$$

Легко убедиться в том, что квадраты матриц Паули равны единичной матрице:

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{42.38}$$

Отсюда с учетом (42.33) следует, что

$$\hat{s}_x^2 = \hat{s}_y^2 = \hat{s}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{42.39}$$

что согласуется с (42.8) и (42.9).

Мы получили выражения операторов для случая, когда спин частицы равен половине. Для других значений спина нахождение операторов осуществляется аналогичным образом. Так, например, если спин равен единице, то собственное значение оператора $\hat{\mathbf{s}}^2$ есть $\hbar^2 \cdot 1(1+1) = 2\hbar^2$, а собственные значения $\hat{s}_z$ равны $+1$, 0, -1. Соответственно

$$\hat{\mathbf{s}}^2 = 2\hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{42.40}$$

(спиновая функция в этом случае имеет три компоненты),

$$\hat{s}_z = \hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{42.41}$$

Формулы (42.19) и (42.21) были получены без конкретизации значения спина. Следовательно, они годятся и в случае $s = 1$. Воспользовавшись этими формулами, получим [1])

$$\hat{s}_+ = \begin{Vmatrix} (s_+)_{1,1} & (s_+)_{1,0} & (s_+)_{1,-1} \\ (s_+)_{0,1} & (s_+)_{0,0} & (s_+)_{0,-1} \\ (s_+)_{-1,1} & (s_+)_{-1,0} & (s_+)_{-1,-1} \end{Vmatrix} = \hbar c \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{42.42}$$

$$\hat{s}_- = \begin{Vmatrix} (s_-)_{1,1} & (s_-)_{1,0} & (s_-)_{1,-1} \\ (s_-)_{0,1} & (s_-)_{0,0} & (s_-)_{0,-1} \\ (s_-)_{-1,1} & (s_-)_{-1,0} & (s_-)_{-1,-1} \end{Vmatrix} = \hbar c \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{42.43}$$

Взяв сначала полусумму этих матриц, а затем их разность, деленную на $2i$, найдем, что

$$\hat{s}_x = c\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = c\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}. \tag{42.44}$$

Квадраты матриц (42.44) и (42.41) равны

$$\hat{s}_x^2 = \frac{\hbar^2 c^2}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y^2 = \frac{\hbar^2 c^2}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$
$$\hat{s}_z^2 = \hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{42.45}$$

Сложив их, получим

$$\widehat{\mathbf{s}}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \hbar^2\begin{pmatrix} 1 + c^2/2 & 0 & 0 \\ 0 & c^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + c^2/2 \end{pmatrix}.$$

Чтобы согласовать это выражение с (42.40), нужно положить $c^2 = 2$. Отсюда $c = \sqrt{2}$. Подставив это значение в (42.44), получим

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}. \tag{42.46}$$

Заметим, что, согласно (42.45), в случае $s = 1$ квадраты операторов проекций спина не совпадают

[1]) Таким же способом, как для $s = 1/2$, можно показать, что коэффициент c в матрицах (42.42) и (42.43) одинаков.

$(\hat{s}_x^2 \neq \hat{s}_y^2 \neq \hat{s}_z^2)$, как это было для $s = {}^1/_2$ (см. (42.31)). Для матриц (42.46) и (42.41) нет также соотношений, аналогичных (42.37). Правила коммутации (42.6) и (42.7), разумеется, выполняются, в чем можно убедиться непосредственной проверкой.

§ 43. Собственные значения и собственные функции операторов спина

Уравнение (7.3) для операторов $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ имеет вид

$$\hat{s}_i \varphi_i = s_i \varphi_i \quad (i = x,\ y,\ z), \tag{43.1}$$

где φ_i — столбец с двумя строками (см. (41.9)). Подставив выражение (42.29) для $\hat{s}_x$, получим уравнение

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = s_x \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}.$$

Перемножение матриц, стоящих слева, дает

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} a_2 \\ a_1 \end{pmatrix} = s_x \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \quad \text{откуда} \quad \begin{pmatrix} \hbar a_2/2 \\ \hbar a_1/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_x a_1 \\ s_x a_2 \end{pmatrix}.$$

У равных матриц равны соответствующие элементы. Следовательно, получается два линейных однородных уравнения с неизвестными a_1 и a_2:

$$\begin{aligned} s_x a_1 - (\hbar/2)\, a_2 &= 0, \\ (\hbar/2)\, a_1 - s_x a_2 &= 0. \end{aligned} \tag{43.2}$$

Для того чтобы эта система имела ненулевые решения, ее определитель должен быть равен нулю:

$$\begin{vmatrix} s_x & -\hbar/2 \\ \hbar/2 & -s_x \end{vmatrix} = 0,$$

откуда $-s_x^2 + (\hbar/2)^2 = 0$. Решениями этого уравнения будут

$$s_x = +\hbar/2, \quad s_x = -\hbar/2. \tag{43.3}$$

Это и есть собственные значения проекции спина на ось x.

Подстановка в (43.2) $s_x = \hbar/2$ и сокращение на $\hbar/2$ приводит к системе

$$\begin{aligned} a_1 - a_2 &= 0, \\ a_2 - a_1 &= 0, \end{aligned}$$

из которой вытекает, что $a_1 = a_2 = a$. Поэтому

$$\varphi_{s_x=\hbar/2} = \begin{pmatrix} a \\ a \end{pmatrix}.$$

Из условия нормировки (41.10) следует, что $2|a|^2 = 1$, откуда $a = (1/\sqrt{2})\, e^{i\alpha_1}$. Таким образом,

$$\varphi_{s_x=\hbar/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\alpha_1} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{43.4}$$

Подстановка в (43.2) $s_x = -\hbar/2$ и решение получившейся системы приводят ко второй собственной функции оператора $\hat{s}_x$:

$$\varphi_{s_x=-\hbar/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\alpha_2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \tag{43.5}$$

Теперь напишем уравнение (43.1) для $\hat{s}_y$. С учетом (42.30) имеем

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = s_y \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}.$$

Перемножив матрицы и приравняв соответствующие элементы, получим систему

$$\begin{aligned} s_y b_1 + i(\hbar/2)\, b_2 &= 0, \\ i(\hbar/2)\, b_1 - s_y b_2 &= 0. \end{aligned} \tag{43.6}$$

Положив определитель системы равным нулю, получим уравнение

$$-s_y^2 + (\hbar/2)^2 = 0.$$

Его решения

$$s_y = +\hbar/2, \quad s_y = -\hbar/2 \tag{43.7}$$

представляют собой собственные значения оператора $\hat{s}_y$.

Подставив в (43.6) $s_y = \hbar/2$, получим после сокращения на $\hbar/2$ систему

$$\begin{aligned} b_1 + i b_2 &= 0, \\ i b_1 - b_2 &= 0, \end{aligned}$$

из которой следует, что $b_2 = i b_1$, а значит, $|b_2| = |b_1|$. Согласно условию нормировки: $1 = |b_1|^2 + |b_2|^2 = 2|b_1|^2 = 2|b_2|^2$. Отсюда

$$b_1 = (1/\sqrt{2})\, e^{i\alpha_3}, \quad b_2 = (i/\sqrt{2})\, e^{i\alpha_3}.$$

Таким образом,

$$\varphi_{s_y=\hbar/2}=\frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\alpha_3}\begin{pmatrix}1\\ i\end{pmatrix}. \quad (43.8)$$

Аналогичные выкладки дают, что

$$\varphi_{s_y=-\hbar/2}=\frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\alpha_4}\begin{pmatrix}1\\ -i\end{pmatrix}. \quad (43.9)$$

Подставив в (43.1) выражение (42.10) для $\hat{s}_z$ и решив получившуюся систему уравнений, получим уже известный результат:

$$s_z=+\hbar/2, \quad s_z=-\hbar/2, \quad (43.10)$$

$$\varphi_{s_z=\hbar/2}=e^{i\alpha_5}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}, \quad \varphi_{s_z=-\hbar/2}=e^{i\alpha_6}\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix} \quad (43.11)$$

(см. (41.11) и (41.12)).

Отметим, что собственные значения всех трех проекций спина одинаковы и равны $\pm\hbar/2$, собственные же функции оказываются различными (напомним, что рассмотрение ведется в s_z-представлении). Произвольные фазовые множители вида $e^{i\alpha}$ в выражениях (43.4), (43.5), (43.8), (43.9) и (43.11) можно, разумеется, положить равными единице (т. е. принять $\alpha=0$).

Уравнение (7.3) для оператора $\hat{\mathbf{s}}^2$ выглядит следующим образом:

$$\frac{3\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\end{pmatrix}=s^2\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\end{pmatrix}$$

(см. (42.9)). После перемножения матриц получается соотношение

$$\frac{3\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\end{pmatrix}=s^2\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\end{pmatrix},$$

из которого следует, что собственное значение оператора $\hat{\mathbf{s}}^2$ равно $s^2=3\hbar^2/4$, а собственной функцией является любой столбец вида

$$\varphi_{s^2}=\begin{pmatrix}a_1\\ a_2\end{pmatrix},$$

элементы которого удовлетворяют условию нормировки: $|a_1|^2+|a_2|^2=1$.

§ 44. Спиноры

В настоящем параграфе мы покажем, что спиновые пси-функции представляют собой *спиноры*.

Спинором называется многокомпонентная математическая величина, особым образом (отличающимся, в частности, от способа преобразования тензоров) преобразующаяся при изменениях системы координат. Простейшим является спинор первого ранга. Он имеет две компоненты — комплексные величины z_1 и z_2, преобразующиеся по закону

$$\begin{pmatrix} z_1' \\ z_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix}, \qquad (44.1)$$

где z_1, z_2 — компоненты спинора в системе координат K; z_1', z_2' — компоненты спинора в системе координат K'; α, β, γ, δ — элементы матрицы преобразования, удовлетворяющие условию: $D = \alpha\delta - \beta\gamma = 1$ (D — определитель матрицы).

Спинором второго ранга называется совокупность четырех комплексных величин, преобразующихся как произведения компонент двух спиноров первого ранга (аналогично компоненты тензора второго ранга преобразуются как произведения компонент двух тензоров первого ранга, т. е. векторов). Сходным образом определяются спиноры более высоких рангов.

Произвольный поворот системы координат K' относительно системы K можно охарактеризовать с помощью углов Эйлера φ, ϑ, ψ[1]) (см. т. 1, § 22). Поворот осуществляется в три этапа (рис. 44.1):

а) поворот вокруг совпадающих осей z и z' на угол φ;

б) поворот вокруг нового положения оси x (вокруг линии узлов) на угол ϑ;

в) поворот вокруг оси z' на угол ψ.

В случае, когда изменение системы координат заключается в повороте вокруг начала координат, вхо-

---

[1]) Хотя буквами φ и ψ обозначаются также пси-функции, мы применили для углов Эйлера стандартные обозначения. Это не может вызвать недоразумений, так как эйлеровы углы будут встречаться в формулах лишь под знаками тригонометрических функций.

дящая в (44.1) матрица преобразования имеет вид

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i(\varphi+\psi)/2}\cos\vartheta/2 & ie^{-i(\varphi-\psi)/2}\sin\vartheta/2 \\ ie^{i(\varphi-\psi)/2}\sin\vartheta/2 & e^{-i(\varphi+\psi)/2}\cos\vartheta/2 \end{pmatrix} \qquad (44.2)$$

(легко убедиться в том, что определитель этой матрицы равен единице). Особенно отчетливо обнаруживается различие в способах преобразования спиноров и тензоров, если рассмотреть поворот вокруг оси y

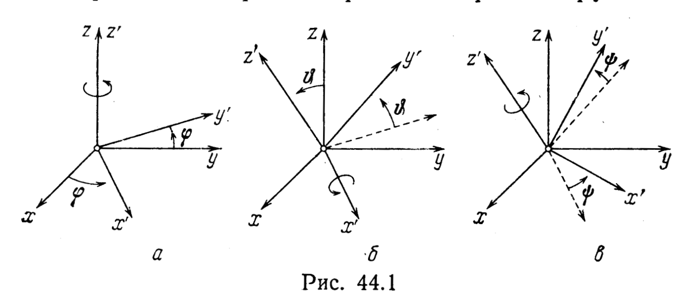


Рис. 44.1

на угол ϑ. Такой поворот можно осуществить с помощью последовательных поворотов на углы: $\varphi = \pi/2$, $\vartheta = \vartheta$ и $\psi = -\pi/2$. Подставив эти значения в (44.2), получим матрицу

$$\begin{pmatrix} \cos\vartheta/2 & \sin\vartheta/2 \\ -\sin\vartheta/2 & \cos\vartheta/2 \end{pmatrix}, \qquad (44.3)$$

которая отличается от матрицы аналогичного преобразования тензоров первого ранга (т. е. векторов) тем, что вместо полного угла поворота ϑ в нее входит половинный угол. По этой причине спиноры называют также полувекторами.

Теперь обратимся к установлению формул преобразования операторов спина и спиновых функций при поворотах системы координат. Рассмотрим две системы координат: K-систему с осями x, y, z и повернутую относительно нее K'-систему с осями x', y', z'. Спиновая функция рассматриваемой физической системы может быть написана либо в K-системе: $\varphi^{(K)}$, либо в K'-системе: $\varphi^{(K')}$. Эти функции определяют одно и то же состояние в двух различных представлениях: первая в K-представлении, вторая в K'-представлении.

В § 14 было выяснено, что преобразование функций и операторов при переходе от одного представ-

ления к другому осуществляется с помощью унитарного оператора. В данном случае этим оператором является оператор поворота $\hat{R}$ (см. конец § 15). Поскольку этот оператор унитарный, эрмитово сопряженный с ним равен обратному:

$$\hat{R}^{+}=\hat{R}^{-1} \tag{44.4}$$

(см. (14.15)). Согласно (14.24) и (14.25)

$$\varphi^{(K')}=\hat{R}\varphi^{(K)}, \tag{44.5}$$

$$\hat{s}_m^{(K')}=\hat{R}\hat{s}_m^{(K)}\hat{R}^{+}=\hat{R}\hat{s}_m^{(K)}\hat{R}^{-1} \quad (m=x,\ y,\ z). \tag{44.6}$$

Компоненты всякого вектора при переходе от одной системы координат к другой преобразуются по формулам

$$b'_m=\sum_n \alpha_{mn}b_n, \quad b_m=\sum_n \alpha_{nm}b'_n, \tag{44.7}$$

где $\alpha_{mn}=\mathbf{e}'_m\mathbf{e}_n=\cos(x'_m x_n)$ (см. т. 1, Приложение VI). В частности, в случае, когда система K' повернута относительно системы K вокруг оси z на угол φ, матрица коэффициентов преобразования α_{mn} имеет вид

$$(\alpha_{mn})=\begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

и в соответствии с формулами (44.7)

$$\begin{gathered} b'_x=b_x\cos\varphi+b_y\sin\varphi, \\ b'_y=-b_x\sin\varphi+b_y\cos\varphi, \quad b'_z=b_z, \end{gathered} \tag{44.8}$$

$$\begin{gathered} b_x=b'_x\cos\varphi-b'_y\sin\varphi, \\ b_y=b'_x\sin\varphi+b'_y\cos\varphi, \quad b_z=b'_z. \end{gathered} \tag{44.9}$$

Угловой момент, в частности спин, является псевдовектором, поэтому его компоненты преобразуются по формулам (44.8) и (44.9). Между операторами имеются такие же соотношения, как между изображаемыми ими величинами. Отсюда заключаем, что операторы $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ должны преобразовываться при повороте системы координат по формулам (44.8) и (44.9), причем эти формулы можно писать как в K-представлении, так и в K'-представлении.

Условимся понимать под $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ операторы проекций спина на оси системы K, а под $\hat{s}_{x'}$, $\hat{s}_{y'}$, $\hat{s}_{z'}$ — операторы проекций спина на оси системы K' (в формулах (44.7) $\hat{s}_x$ и т. д. соответствуют компоненты b_m, а $\hat{s}_{x'}$ и т. д. — компоненты b'_m). Напишем формулы (44.9) в K-представлении:

$$\begin{aligned} \hat{s}_x^{(K)} &= \hat{s}_{x'}^{(K)} \cos\varphi - \hat{s}_{y'}^{(K)} \sin\varphi, \\ \hat{s}_y^{(K)} &= \hat{s}_{x'}^{(K)} \sin\varphi + \hat{s}_{y'}^{(K)} \cos\varphi, \\ \hat{s}_z^{(K)} &= \hat{s}_{z'}^{(K)}. \end{aligned} \tag{44.10}$$

В K'-представлении эти формулы имеют такой же вид:

$$\begin{aligned} \hat{s}_x^{(K')} &= \hat{s}_{x'}^{(K)} \cos\varphi - \hat{s}_{y'}^{(K)} \sin\varphi, \\ \hat{s}_y^{(K')} &= \hat{s}_{x'}^{(K')} \sin\varphi + \hat{s}_{y'}^{(K')} \cos\varphi, \\ \hat{s}_z^{(K')} &= \hat{s}_{z'}^{(K')}. \end{aligned} \tag{44.11}$$

Обе системы координат совершенно равноправны. Поэтому, скажем, оператор $\hat{s}_{x'}^{(K')}$ имеет точно такой вид, как $\hat{s}_x^{(K)}$ (оба определяются формулой (42.29)). То же относится к двум другим операторам. Следовательно,

$$\hat{s}_{x'}^{(K')} = \hat{s}_x^{(K)}, \quad \hat{s}_{y'}^{(K')} = \hat{s}_y^{(K)}, \quad \hat{s}_{z'}^{(K')} = \hat{s}_z^{(K)}. \tag{44.12}$$

С учетом этих соотношений формулы (44.11) можно видоизменить следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{s}_x^{(K')} &= \hat{s}_x^{(K)} \cos\varphi - \hat{s}_y^{(K)} \sin\varphi, \\ \hat{s}_y^{(K')} &= \hat{s}_x^{(K)} \sin\varphi + \hat{s}_y^{(K)} \cos\varphi, \\ \hat{s}_z^{(K')} &= \hat{s}_z^{(K)}. \end{aligned} \tag{44.13}$$

Мы получили формулы преобразования операторов проекций спина от K-представления к K'-представлению. Согласно (44.6) эти формулы можно написать с помощью унитарного оператора поворота $\hat{R}_z$:

$$\begin{aligned} \hat{s}_x^{(K')} &= \hat{R}_z \hat{s}_x^{(K)} \hat{R}_z^{-1}, \\ \hat{s}_y^{(K')} &= \hat{R}_z \hat{s}_y^{(K)} \hat{R}_z^{-1}, \\ \hat{s}_z^{(K')} &= \hat{R}_z \hat{s}_z^{(K)} \hat{R}_z^{-1}, \end{aligned} \tag{44.14}$$

(чтобы подчеркнуть, что имеется в виду поворот вокруг оси z, мы поставили индекс z при $\hat{R}$).

Сопоставление формул (44.13) и (44.14) позволяет найти оператор $\hat{R}_z$. Из сравнения последней формулы (44.13) с последней формулой (44.14) заключаем, что

$$\hat{s}_z^{(K)} = \hat{R}_z \hat{s}_z^{(K)} \hat{R}_z^{-1}.$$

Умножив обе части равенства справа на $\hat{R}_z$, получим

$$\hat{s}_z^{(K)} \hat{R}_z = \hat{R}_z \hat{s}_z^{(K)}$$

$(\hat{R}_z^{-1} \hat{R}_z = 1)$, откуда вытекает, что операторы $s_z^{(K)}$ и $\hat{R}_z$ коммутируют друг с другом. Матрицы коммутирующих операторов одновременно приводятся к диагональному виду (см. последний абзац § 9). Оператор $\hat{s}_z$ изображается диагональной матрицей (42.10). Следовательно, и матрица оператора $\hat{R}_z$ должна быть диагональной, т. е. иметь вид

$$\hat{R}_z = \begin{pmatrix} \varkappa_1 & 0 \\ 0 & \varkappa_2 \end{pmatrix}. \qquad (44.15)$$

Эрмитово сопряженный оператор определяется матрицей

$$\hat{R}_z^+ = \begin{pmatrix} \varkappa_1^* & 0 \\ 0 & \varkappa_2^* \end{pmatrix} \qquad (44.16)$$

(см. (9.19)). Вследствие унитарности произведение матриц (44.15) и (44.16) должно равняться единичной матрице:

$$\begin{pmatrix} \varkappa_1 & 0 \\ 0 & \varkappa_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varkappa_1^* & 0 \\ 0 & \varkappa_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\varkappa_1|^2 & 0 \\ 0 & |\varkappa_2|^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Отсюда $|\varkappa_1|^2 = |\varkappa_2|^2 = 1$. С учетом этого напишем матрицу (44.15) в виде

$$\hat{R}_z = \begin{pmatrix} e^{i\alpha_1} & 0 \\ 0 & e^{i\alpha_2} \end{pmatrix}, \qquad (44.17)$$

где α_1 и α_2 вещественны.

Пока были использованы только третьи из уравнений (44.13) и (44.14). Чтобы найти связь между фазами α_1 и α_2, воспользуемся остальными уравнениями. Умножение первого из уравнений (44.14)

справа на $\hat{R}_z$ приводит к соотношению

$$\hat{s}_x^{(K')}\hat{R}_z = \hat{R}_z\hat{s}_x^{(K)}.$$

Заменим в нем $\hat{s}_x^{(K')}$ в соответствии с первым из уравнений (44.13). В результате получим

$$\hat{s}_x^{(K)}\hat{R}_z \cos\varphi - \hat{s}_y^{(K)}\hat{R}_z \sin\varphi = \hat{R}_z\hat{s}_x^{(K)}. \qquad (44.18)$$

В дальнейшем мы будем иметь дело лишь с операторами проекций спина в K-представлении. Поэтому верхний индекс (K) мы больше писать не будем. Подставим в (44.18) вместо $\hat{s}_x$ матрицу (42.29), вместо $\hat{s}_y$ — матрицу (42.30) и вместо $\hat{R}_z$ — матрицу (44.17)

$$\frac{\hbar}{2}\cos\varphi\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{i\alpha_1} & 0 \\ 0 & e^{i\alpha_2} \end{pmatrix} -$$

$$-\frac{\hbar}{2}\sin\varphi\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{i\alpha_1} & 0 \\ 0 & e^{i\alpha_2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} e^{i\alpha_1} & 0 \\ 0 & e^{i\alpha_2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Перемножение матриц дает (на $\hbar/2$ сокращаем)

$$\cos\varphi\begin{pmatrix} 0 & e^{i\alpha_2} \\ e^{i\alpha_1} & 0 \end{pmatrix} - i\sin\varphi\begin{pmatrix} 0 & -e^{i\alpha_2} \\ e^{i\alpha_1} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\alpha_1} \\ e^{i\alpha_2} & 0 \end{pmatrix}$$

(обратите внимание на то, что операторы $\hat{s}_x$ и $\hat{R}_z$ не коммутируют между собой). Приравняв соответствующие матричные элементы, получим два уравнения:

$$\begin{aligned} \cos\varphi\, e^{i\alpha_2} + i\sin\varphi e^{i\alpha_2} &= e^{i\alpha_1}, \\ \cos\varphi\, e^{i\alpha_1} - i\sin\varphi e^{i\alpha_1} &= e^{i\alpha_2}. \end{aligned} \qquad (44.19)$$

Выразив в них $\sin\varphi$ и $\cos\varphi$ через экспоненты, придем к соотношениям

$$e^{i(\alpha_2+\varphi)} = e^{i\alpha_1}, \quad e^{i(\alpha_1-\varphi)} = e^{i\alpha_2}. \qquad (44.20)$$

Заметим, что, взяв второе из уравнений (44.14) и проделав те же преобразования, мы также пришли бы к уравнениям (44.19).

Простейшее условие, при котором удовлетворяются соотношения (44.20), гласит, что $\alpha_1 - \alpha_2 = \varphi$. Положим $\alpha_1 = \alpha_0 + \varphi/2$, $\alpha_2 = \alpha_0 - \varphi/2$ и подставим эти значения в (44.17). В результате получим

$$\hat{R}_z = e^{i\alpha_0}\begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix}.$$

Произвольный фазовый множитель $e^{i\alpha_0}$ можно опустить. Следовательно, оператор поворота системы координат вокруг оси z на угол φ имеет вид

$$\hat{R}_z(\varphi) = \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix}. \tag{44.21}$$

Этот оператор можно представить следующим образом:

$$\hat{R}_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi/2 + i\sin\varphi/2 & 0 \\ 0 & \cos\varphi/2 - i\sin\varphi/2 \end{pmatrix} =$$
$$= \cos\varphi/2 \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - i\sin\varphi/2 \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Множитель при $\cos\varphi/2$ есть единичная матрица E, множитель при $i\sin\varphi/2$ представляет собой матрицу Паули σ_z (см. (42.32)). Следовательно,

$$\hat{R}_z(\varphi) = \cos\varphi/2 \cdot E + i\sin\varphi/2 \cdot \sigma_z. \tag{44.22}$$

В выражениях подобного вида символ E можно не писать. Поскольку второе слагаемое содержит двухстрочную квадратную матрицу, в первом слагаемом также должна быть двухстрочная квадратная матрица, которая, если она не указана, может быть лишь единичной. Таким образом, сокращенно можно писать (44.22) в виде

$$\hat{R}_z(\varphi) = \cos\varphi/2 + i\sin\varphi/2 \cdot \sigma_z. \tag{44.23}$$

Если угол поворота бесконечно мал, выражение (44.23) переходит в

$$\hat{R}_z(\delta\varphi) = 1 + i(\delta\varphi/2)\sigma_z = 1 + (i/\hbar)\,\delta\varphi \cdot \hat{s}_z \tag{44.24}$$

(ср. с (15.20)).

Оператор поворота вокруг любой другой оси имеет такой же вид, как (44.23), нужно лишь заменить σ_z матрицей Паули для соответствующей оси. Следовательно,

$$\hat{R}_x(\vartheta) = \cos\vartheta/2 + i\sigma_x \sin\vartheta/2, \tag{44.25}$$

$$\hat{R}_y(\vartheta) = \cos\vartheta/2 + i\sigma_y \sin\vartheta/2. \tag{44.26}$$

Подставив в последние выражения матрицы E, σ_x и σ_y, получим

$$\hat{R}_x(\vartheta) = \cos\vartheta/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + i \sin\vartheta/2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\vartheta/2 & i\sin\vartheta/2 \\ i\sin\vartheta/2 & \cos\vartheta/2 \end{pmatrix}, \quad (44.27)$$

$$\hat{R}_y(\vartheta) = \cos\vartheta/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + i \sin\vartheta/2 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\vartheta/2 & \sin\vartheta/2 \\ -\sin\vartheta/2 & \cos\vartheta/2 \end{pmatrix}. \quad (44.28)$$

Сравнение (44.28) с (44.3) показывает, что при повороте вокруг оси y матрица преобразования спиновых функций совпадает с матрицей преобразования спинора. Убедимся в том, что это имеет место и при произвольном повороте координатной системы.

Произвольный поворот, как было указано в начале этого параграфа, можно осуществить с помощью трех последовательных поворотов на углы φ, ϑ и ψ. Первый поворот описывается оператором $\hat{R}_z(\varphi)$, второй — оператором $\hat{R}_x(\vartheta)$ и третий[1]) — оператором $\hat{R}_z(\psi)$. Оператор результирующего поворота равен произведению этих трех операторов

$$\hat{R}(\psi, \vartheta, \varphi) = \hat{R}_z(\psi)\hat{R}_x(\vartheta)\hat{R}_z(\varphi).$$

Подставив выражение (44.21) для $\hat{R}_z$ и (44.27) для $\hat{R}_x$, получим

$$\hat{R}(\psi, \vartheta, \varphi) = \begin{pmatrix} e^{i\psi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\psi/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\vartheta/2 & i\sin\vartheta/2 \\ i\sin\vartheta/2 & \cos\vartheta/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i(\varphi+\psi)/2}\cos\vartheta/2 & ie^{-i(\varphi-\psi)/2}\sin\vartheta/2 \\ ie^{i(\varphi-\psi)/2}\sin\vartheta/2 & e^{-i(\varphi+\psi)/2}\cos\vartheta/2 \end{pmatrix} \quad (44.29)$$

(ср. с (44.2)).

Спиновая функция частицы со спином $^1/_2$ имеет вид столбца $\varphi = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$ (см. (41.9)). Следовательно, формула преобразования этой функции при повороте

---

[1]) Мы не ставим штрих при индексе z, поскольку $\sigma_{z'} = \sigma_z$ и, следовательно, в соответствии с (44.23) $\hat{R}_{z'} = \hat{R}_z$.

системы координат выглядит следующим образом:

$$\begin{pmatrix} a_1' \\ a_2' \end{pmatrix} = \hat{R}(\psi, \vartheta, \varphi)\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \qquad (44.30)$$

где $\hat{R}(\psi, \vartheta, \varphi)$ — матрица (44.29), совпадающая с матрицей преобразования спинора первого ранга. Таким образом, мы доказали, что спиновая функция является спинором. Спиновая функция системы из двух частиц со спином $^1/_2$ представляет собой спинор второго ранга.

Для любого спинора $\varphi = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$ всегда можно найти такой оператор $\hat{R}(\psi, \vartheta, \varphi)$, который превращает φ в $\varphi' = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. Тогда углы φ, ϑ, ψ определят направление, по которому «ориентирован» спин частицы (т. е. направление, для которого проекция спина равна $+1$).

Подставив в (44.30) матрицу (44.27) и выполнив умножение, найдем, что[1])

$$a_1' = a_1 \cos\vartheta/2 + a_2 \sin\vartheta/2,$$
$$a_2' = -a_1 \sin\vartheta/2 + a_2 \cos\vartheta/2.$$

Осуществим поворот на $\vartheta = 2\pi$. Тогда $a_1' = -a_1$, $a_2' = -a_2$, т. е. спинор меняет знак на обратный. То же, очевидно, справедливо при повороте на 2π вокруг произвольной оси (ось y ничем не отличается от любой другой оси). Отсюда вытекает, что спинор не может иметь непосредственного физического смысла (всякая физическая величина при повороте на 2π переходит сама в себя). Это не удивительно — ведь спинор это пси-функция, а пси-функция непосредственного физического смысла не имеет.

Физический смысл могут иметь лишь билинейные выражения вида $a_1 b_2 - a_2 b_1$, где $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}$ — два спинора. При повороте на 2π оба спинора меняют знак на обратный, произведение же их остается без изменений.

---

[1]) Подобного рода преобразования, т.е. преобразования вида $a_1' = \alpha a_1 + \beta a_2$ называются бинарными.

Глава IX

СИСТЕМЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ ОДИНАКОВЫХ ЧАСТИЦ

§ 45. Принцип неразличимости одинаковых частиц

В классической механике частицы одинаковой природы (например, электроны) в принципе можно различать. Пронумеровав их в некоторый начальный момент времени t_0, можно следить за каждой из них при ее движении по траектории и в любой момент времени t указать, какой номер был присвоен той либо иной частице.

В квантовой механике положение оказывается в корне иным. В силу принципа неопределенности понятие траектории частицы теряет всякий смысл. Если даже положение частицы точно определено в некоторый момент времени, то уже спустя бесконечно малый промежуток времени координаты частицы оказываются совершенно неопределенными. Поэтому, даже локализовав все частицы в момент t_0 и пронумеровав их, мы не сможем указать, какая из частиц будет локализована в момент t в некоторой точке пространства. Следовательно, невозможно следить за каждой из одинаковых частиц и тем самым различать их. Таким образом, в квантовой механике частицы одинаковой природы полностью теряют свою «индивидуальность» — такие частицы оказываются совершенно неразличимыми. Это утверждение носит название *принципа неразличимости* (или *принципа тождественности*) одинаковых частиц.

Принципиальная неразличимость одинаковых частиц приводит к глубоким физическим следствиям. Она играет основную роль при рассмотрении систем, состоящих из тождественных частиц.

Пусть имеется система из N одинаковых частиц. Обозначим совокупность координат и проекции спина

i-й частицы символом ξ_i. Тогда пси-функция системы будет иметь вид

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_i, \ldots, \xi_k, \ldots, \xi_N, t).$$

Переставим i-ю и k-ю частицы, т. е. заменим в пси-функции координаты и проекцию спина i-й частицы координатами и проекцией спина k-й частицы и наоборот. В силу принципа неразличимости частиц состояние системы от этого не может измениться и, следовательно, пси-функция может измениться лишь на несущественный фазовый множитель:

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k, \ldots, \xi_i, \ldots, \xi_N, t) = \\ = e^{i\alpha}\psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_i, \ldots, \xi_k, \ldots, \xi_N, t).$$

Если осуществить перестановку i-й и k-й частиц еще раз, пси-функция снова умножится на $e^{i\alpha}$ и вместе с тем она должна принять первоначальный вид. Поэтому можно написать, что

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_i, \ldots, \xi_k, \ldots, \xi_N, t) = \\ = e^{i\alpha}\psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k, \ldots, \xi_i, \ldots, \xi_N, t) = \\ = e^{2i\alpha}\psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_i, \ldots, \xi_k, \ldots, \xi_N, t),$$

откуда вытекает, что $e^{2i\alpha} = 1$ и $e^{i\alpha} = \pm 1$.

Итак, при перестановке двух тождественных частиц пси-функция системы может вести себя двумя способами: либо остаться неизменной, либо изменить знак на обратный. Пси-функции первого типа называются *симметричными*, второго типа — *антисимметричными*.

Введем оператор перестановок или обменный оператор $\hat{P}_{ik}$, определяемый соотношением

$$\hat{P}_{ik}\psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_i, \ldots, \xi_k, \ldots, \xi_N, t) = \\ = \psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k, \ldots, \xi_i, \ldots, \xi_N, t).$$

Вследствие того, что $\psi(\ldots, \xi_k, \ldots, \xi_i, \ldots) = \pm\psi(\ldots, \xi_i, \ldots, \xi_k, \ldots)$,

$$\hat{P}_{ik}\psi = \pm 1 \cdot \psi. \qquad (45.1)$$

Отсюда вытекает, что собственные значения оператора перестановок равны ± 1. Симметричные функции системы частиц являются собственными функциями оператора $\hat{P}_{ik}$, отвечающими собственному значению $+1$, антисимметричные — собственными функциями, отвечающими собственному значению -1.

Гамильтониан системы частиц имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 + U(\xi_i, t) \right] + U(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N), \quad (45.2)$$

где $U(\xi_i, t)$ — потенциал, отвечающий взаимодействию частицы с внешним полем, $U(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N)$ — энергия взаимодействия частиц друг с другом. Очевидно, что этот гамильтониан не изменяется при перестановке двух частиц. Следовательно, $\hat{P}_{ik}(\hat{H}\psi) = \hat{H}(\hat{P}_{ik}\psi)$, откуда вытекает, что оператор перестановок коммутирует с гамильтонианом:

$$\hat{H}\hat{P}_{ik} - \hat{P}_{ik}\hat{H} = 0.$$

В § 21 было показано, что если оператор некоторой величины не зависит явно от времени и, кроме того, коммутирует с гамильтонианом, то эта величина оказывается сохраняющейся. Таким образом, свойства симметрии пси-функции системы данных частиц сохраняются во времени (являются интегралом движения). В связи с этим можно предположить, что характер симметрии пси-функции определяется природой частиц, образующих систему. В релятивистской квантовой механике доказывается, что частицы с целым (в частности, равным нулю) спином описываются симметричными функциями; частицы же с полуцелым спином описываются антисимметричными функциями.

Частицы с целым (и нулевым) спином называются *бозонами*, частицы с полуцелым спином — *фермионами*.

Характер симметрии пси-функции, описывающей совокупность одинаковых сложных частиц (например, ядер или атомов) зависит от величины результирующего спина данной сложной частицы. При целом (и нулевом) результирующем спине пси-функция симметрична, при полуцелом — антисимметрична.

§ 46. Пси-функции для систем частиц. Принцип Паули

Гамильтониан системы невзаимодействующих (или очень слабо взаимодействующих) друг с другом одинаковых частиц, находящихся в стационарном внешнем

поле, определяется выражением

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 + U(\xi_i) \right] \tag{46.1}$$

(ср. с (45.2); энергией взаимодействия частиц мы пренебрегли ввиду ее малости). Следовательно, собственные функции системы можно найти, решив уравнение

$$\sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 + U(\xi_i) \right] \psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N) = E\psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N). \tag{46.2}$$

Попробуем искать решение этого уравнения в виде

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N) = \psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) \ldots \psi_N(\xi_N), \tag{46.3}$$

где $\psi_i(\xi_i)$ — функция координат и проекции спина только i-й частицы. Подстановка в (46.2) дает

$$\sum_{i=1}^{N} \psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) \ldots \psi_{i-1}(\xi_{i-1})\psi_{i+1}(\xi_{i+1}) \ldots \psi_N(\xi_N) \times \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 + U(\xi_i) \right] \psi_i(\xi_i) = E\psi.$$

Разделив обе части уравнения на ψ, получим

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\psi_i(\xi_i)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 + U(\xi_i) \right] \psi_i(\xi_i) = E.$$

Левая часть этого соотношения представляет собой сумму выражений, каждое из которых зависит от своей переменной ξ_i. Для того чтобы такая сумма была равна постоянной величине E при произвольных значениях переменных ξ_i, необходимо равенство каждого из слагаемых своей константе E_i. Отсюда вытекают условия

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 \psi_i(\xi_i) + U(\xi_i)\psi_i(\xi_i) = E_i \psi_i(\xi_i) \quad (i = 1, 2, \ldots, N), \tag{46.4}$$

$$\sum_{i=1}^{N} E_i = E. \tag{46.5}$$

В силу тождественности частиц функция $U(\xi_i)$ и уравнение (46.4) имеют одинаковый вид для всех частиц. Решив это уравнение, найдем $\psi_i(\xi_i)$, отвечающие E_i. Затем, перемножив $\psi_i(\xi_i)$, получим решение уравнения (46.2). Величина E_i представляет собой энергию i-й частицы.

Функции $\psi_i(\xi_i)$ суть различные собственные функции оператора

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2+U(\xi). \qquad (46.6)$$

Следовательно, индекс i при ψ_i указывает, в каком из стационарных состояний оператора (46.6) находится i-я частица. Каждое стационарное состояние характеризуется набором некоторых квантовых чисел. Обозначив этот набор чисел символом m_i, будем в дальнейшем писать ψ_{m_i} вместо ψ_i.

Итак, решения уравнения (46.2) имеют вид

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N)=\psi_{m_1}(\xi_1)\psi_{m_2}(\xi_2)\ldots\psi_{m_N}(\xi_N). \qquad (46.7)$$

Решением будет также любая суперпозиция функций вида (46.7), отличающихся значениями m_i при каждом из множителей.

Поскольку, вообще говоря,

$$\psi_{m_i}(\xi_k)\psi_{m_k}(\xi_i)\neq\pm\psi_{m_i}(\xi_i)\psi_{m_k}(\xi_k)\ ^{1)},$$

функция (46.7) в общем случае не будет ни симметричной, ни антисимметричной. Функцию, характер симметрии которой отвечает природе образующих систему частиц, можно получить в виде надлежащим образом подобранной суперпозиции решений вида (46.7).

Поясним сказанное на примере системы из двух частиц. Решениями уравнения (46.2), отвечающими энергии $E=E_1+E_2$, будут две функции:

$$\psi_1(\xi_1, \xi_2)=\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) \quad \text{и} \quad \psi_2(\xi_1, \xi_2)=\psi_2(\xi_1)\psi_1(\xi_2), \qquad (46.8)$$

где ψ_1 — собственная функция оператора (46.6), отвечающая энергии частицы, равной E_1; ψ_2 — анало-

[1]) Такая перестановка означает, что k-я частица переходит в состояние с набором квантовых чисел m_i, а i-я частица — в состояние с набором квантовых чисел m_k.

гичная функция, отвечающая энергии E_2. Обе функции (46.8) отвечают одной и той же энергии системы E.

Из функций (46.8) можно образовать симметричную ψ_s и антисимметричную ψ_a функции системы:

$$\psi_s = c_1 [\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) + \psi_2(\xi_1)\psi_1(\xi_2)], \qquad (46.9)$$

$$\psi_a = c_2 [\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) - \psi_2(\xi_1)\psi_1(\xi_2)]. \qquad (46.10)$$

Легко убедиться в том, что перестановка координат ξ_1 и ξ_2 оставляет функцию (46.9) неизменной, а у функции (46.10) меняет знак. Коэффициенты c_1 и c_2 определяются из условия нормировки, которое в данном случае выглядит так:

$$\int |\psi_s|^2 dV_1 dV_2 = 1, \quad \int |\psi_a|^2 dV_1 dV_2 = 1.$$

Полагая, что функции $\psi_i(\xi_i)$ нормированы на единицу, получим

$$1 = \int \psi_s^* \psi_s \, dV_1 dV_2 = c_1^* c_1 \int [\psi_1^*(\xi_1)\psi_2^*(\xi_2) +$$
$$+ \psi_2^*(\xi_1)\psi_1^*(\xi_2)] [\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) + \psi_2(\xi_1)\psi_1(\xi_2)] \, dV_1 dV_2 =$$
$$= c_1^* c_1 \Big\{ \int \psi_1^*(\xi_1)\psi_1(\xi_1)\, dV_1 \int \psi_2^*(\xi_2)\psi_2(\xi_2)\, dV_2 +$$
$$+ \int \psi_1^*(\xi_1)\psi_2(\xi_1)\, dV_1 \int \psi_2^*(\xi_2)\psi_1(\xi_2)\, dV_2 +$$
$$+ \int \psi_2^*(\xi_1)\psi_1(\xi_1)\, dV_1 \int \psi_1^*(\xi_2)\psi_2(\xi_2)\, dV_2 +$$
$$+ \int \psi_2^*(\xi_1)\psi_2(\xi_1)\, dV_1 \int \psi_1^*(\xi_2)\psi_1(\xi_2)\, dV_2 \Big\} =$$
$$= c_1^* c_1 \{1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 1\} = 2|c_1|^2 \qquad (46.11)$$

(второе и третье слагаемые равны нулю из-за ортогональности функций ψ_1 и ψ_2). Таким образом, с точностью до фазового множителя, $c_1 = 1/\sqrt{2}$. Аналогичные вычисления дают, что c_2 в (46.10) имеет такое же значение, как и c_1.

Подставив полученные значения коэффициентов в (46.9) и (46.10), получим нормированные функции симметричного и антисимметричного состояний:

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) + \psi_2(\xi_1)\psi_1(\xi_2)], \qquad (46.12)$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) - \psi_2(\xi_1)\psi_1(\xi_2)]. \qquad (46.13)$$

Обобщим полученные результаты на систему из N невзаимодействующих частиц. Если частицы являются бозонами, пси-функция системы должна быть симметричной. Таким свойством будет обладать следующая суперпозиция функций (46.3):

$$\psi_s = c_1 \sum_{[m_1, m_2, \ldots, m_N]} \psi_{m_1}(\xi_1)\, \psi_{m_2}(\xi_2) \ldots \psi_{m_N}(\xi_N). \tag{46.14}$$

Суммирование производится по всем возможным перестановкам индексов $m_1, m_2, \ldots, m_N$ [1]). Если все эти индексы имеют неодинаковые значения, число перестановок, а следовательно и число слагаемых в сумме (46.14), будет равно $N!$. Однако следует учесть, что некоторые частицы могут находиться в одинаковых одночастичных состояниях.

Пусть в состоянии с набором квантовых чисел m_1 находятся две частицы — первая и вторая. Тогда индексы m_1 и m_2 совпадают и все перестановки, в которых m_1 и m_2 обмениваются местами, соответствуют одинаковым слагаемым. Поскольку при суперпозиции каждое состояние берется только один раз, число слагаемых в (46.14) будет в рассматриваемом случае равно $N!/2$.

Если в состоянии m_i находятся n_i частиц, то $n_i!$ взаимных перестановок этих частиц отвечают одному слагаемому в (46.14), так что число слагаемых в (46.14) будет равно $N!/n_i!$. Допустим, что в состоянии m_1 находятся n_1 частиц, в состоянии m_2 — n_2 частиц и т. д. (сумма этих чисел должна равняться полному числу частиц: $n_1 + n_2 + \ldots = N$). Тогда число слагаемых в (46.14) будет равно $N!/n_1!n_2!\ldots$ [2]).

---

[1]) Перестановка индексов соответствует перестановкам состояний с различными квантовыми числами по частицам, расположенным в порядке возрастания их номеров, или, что то же самое, перестановкам частиц по состояниям с различными квантовыми числами.

[2]) Заметим, что при $n_i > 1$ будут тождественными наборы квантовых чисел, отвечающие n_i частицам, например $m_i = m_k = m_l = \ldots$ В этом случае в произведении, стоящем под знаком суммы (46.14), набор m_i будет стоять в виде индекса при n_i сомножителях, наборы же m_k, m_l и т. д. будут отсутствовать. Поясним это на примере трех частиц. Пусть сначала эти частицы находятся в разных состояниях. Тогда в сумме (46.14)

Коэффициент c_1 в (46.14) определяется из условия нормировки:

$$1 = \int \psi_s^* \psi_s \, dV_1 \, dV_2 \ldots dV_N =$$
$$= c_1^* c_1 \int \left[\sum \psi_{m_1}^* (\xi_1) \ldots \psi_{m_N}^* (\xi_N) \right] \times$$
$$\times \left[\sum \psi_{m_1} (\xi_1) \ldots \psi_{m_N} (\xi_N) \right] dV_1 \ldots dV_N.$$

Из-за ортогональности функций ψ_{m_i} отличный от нуля (и равный единице) вклад в нормировочный интеграл дадут лишь квадраты модуля каждого члена суммы (46.14) (ср. с (46.11)). Поэтому нормировочный интеграл будет равен числу слагаемых в этой сумме. Следовательно, $1 = c_1^* c_1 N!/n_1! \, n_2! \ldots$ и для c_1 получается значение

$$c_1 = \left(\frac{n_1! \, n_2! \ldots}{N!} \right)^{1/2}.$$

Подстановка этого значения в (46.14) приводит к нормированной симметричной пси-функции системы из

будет содержаться шесть слагаемых, отвечающих перестановкам индексов 1, 2, 3:

$$\psi_1 (\xi_1) \, \psi_2 (\xi_2) \, \psi_3 (\xi_3), \quad (1)$$
$$\psi_2 (\xi_1) \, \psi_1 (\xi_2) \, \psi_3 (\xi_3) \quad (2)$$
$$\psi_1 (\xi_1) \, \psi_3 (\xi_2) \, \psi_2 (\xi_3), \quad (3)$$
$$\psi_2 (\xi_1) \, \psi_3 (\xi_2) \, \psi_1 (\xi_3), \quad (4)$$
$$\psi_3 (\xi_1) \, \psi_1 (\xi_2) \, \psi_2 (\xi_3), \quad (5)$$
$$\psi_3 (\xi_1) \, \psi_2 (\xi_2) \, \psi_1 (\xi_3). \quad (6)$$

Теперь допустим, что частицы 1 и 2 находятся в одинаковом состоянии: $\psi_1 \equiv \psi_2$. В этом случае будут тождественными пары слагаемых: (1) и (2), (3) и (4), (5) и (6). Поэтому симметричная функция имеет вид

$$\psi_S = c_1 \{ \psi_1 (\xi_1) \, \psi_1 (\xi_2) \, \psi_3 (\xi_3) + \psi_1 (\xi_1) \, \psi_3 (\xi_2) \, \psi_1 (\xi_3) +$$
$$+ \psi_3 (\xi_1) \, \psi_1 (\xi_2) \, \psi_1 (\xi_3) \},$$

т. е. содержит не шесть слагаемых, а три (число слагаемых равно $N!/n_1! = 3!/2!$).

Если все три частицы находятся в одинаковом состоянии (т. е. $\psi_1 \equiv \psi_2 \equiv \psi_3$), то функция $\psi_1(\xi_1)\psi_1(\xi_2)\psi_1(\xi_3)$ сама по себе будет симметричной, так что выражение (46.14) содержит лишь одно слагаемое (число слагаемых равно $N!n_1! = 3!/3!$).

N бозонов:

$$\psi_s = \left(\frac{n_1!\, n_2! \ldots}{N!}\right)^{1/2} \sum_{[m_1, m_2, \ldots, m_N]} \psi_{m_1}(\xi_1)\, \psi_{m_2}(\xi_2) \ldots \ldots \psi_{m_N}(\xi_N). \quad (46.15)$$

Напомним, что, может быть, например, $m_1 = m_7 = m_N$. Тогда обмен местами m_1 и m_7, или m_1 и m_N, или m_7 и m_N не приводит к новой перестановке и, следовательно, к дополнительному слагаемому в (46.15).

Для системы из N фермионов пси-функция должна быть антисимметричной. Такую функцию можно получить, умножив каждое слагаемое в сумме, аналогичной (46.14), на кососимметричный символ Кронекера $\varepsilon_{m_1 m_2 \ldots m_N}$:

$$\psi_a = c_2 \sum_{[m_1, m_2, \ldots, m_N]} \varepsilon_{m_1 m_2 \ldots m_N} \psi_{m_1}(\xi_1)\, \psi_{m_2}(\xi_2) \ldots \ldots \psi_{m_N}(\xi_N). \quad (46.16)$$

Действительно, перестановка любых двух индексов при ε изменяет его знак, так что выражение (46.16) будет антисимметричным. В данном случае слагаемые с совпадающими значениями хотя бы двух индексов m_i и m_k отсутствуют, так как соответствующее значение ε равно нулю[1]). Поэтому число слагаемых в (46.16) равно $N!$. Соответственно из условия нормировки получается для c_2 значение $1/\sqrt{N!}$. Выражение (46.16) можно записать в виде определителя (см. т. 1, формулу (VIII.3)):

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{m_1}(\xi_1) & \psi_{m_1}(\xi_2) & \cdots & \psi_{m_1}(\xi_N) \\ \psi_{m_2}(\xi_1) & \psi_{m_2}(\xi_2) & \cdots & \psi_{m_2}(\xi_N) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_{m_N}(\xi_1) & \psi_{m_N}(\xi_2) & \cdots & \psi_{m_N}(\xi_N) \end{vmatrix}. \quad (46.17)$$

Перестановке двух частиц соответствует перестановка двух столбцов определителя (46.17), в результате чего, как известно, определитель меняет знак.

[1]) Например, в случае двух частиц при $\psi_1 \equiv \psi_2$ выражение (46.13) обращается в нуль.

Квантовые числа m_i играют роль номеров строк определителя (46.17). При совпадении значений двух квантовых чисел, скажем m_i и m_k, в определителе окажутся одинаковыми две строки и определитель обратится тождественно в нуль — состояние системы будет отсутствовать (это вытекает, как мы отмечали, и из выражения (46.16)).

Таким образом, мы пришли к весьма важному результату: *в системе одинаковых фермионов не может одновременно находиться в одном и том же одночастичном состоянии более одной частицы.* Это утверждение носит название *принципа Паули.*

§ 47. Сложение угловых моментов

Предположим, что рассматриваемую систему можно представить в виде двух подсистем, взаимодействием между которыми можно пренебречь. Пусть первая подсистема обладает угловым моментом $\mathbf{M}_1$, характеризуемым квантовым числом J_1, вторая подсистема — моментом $\mathbf{M}_2$, характеризуемым квантовым числом J_2.

В общем случае подсистемы состоят из нескольких частиц, так что $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ представляют собой результирующие моменты подсистем, которые, вообще говоря, образованы сложением как орбитальных, так и спиновых моментов отдельных частиц. Квантовое число результирующего «смешанного» момента принято обозначать буквой J. Если результирующий момент образован сложением орбитальных моментов, то пользуются буквой L, если спиновых — буквой S. Наконец, применительно к сумме орбитального и спинового моментов отдельной частицы, квантовое число обозначают буквой j. Мы будем рассматривать самый общий случай и поэтому обозначили квантовые числа буквой J.

Найдем возможные значения углового момента $\mathbf{M}$ системы, равного сумме моментов подсистем: $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$. Поскольку взаимодействие между подсистемами пренебрежимо мало, операторы $\hat{\mathbf{M}}_1$ и $\hat{\mathbf{M}}_2$ действуют на переменные, относящиеся к разным подсистемам и, следовательно, коммутируют между собой: $\hat{\mathbf{M}}_1\hat{\mathbf{M}}_2 = \hat{\mathbf{M}}_2\hat{\mathbf{M}}_1$. Каждый из операторов $\hat{\mathbf{M}}_1$ и

$\hat{\mathbf{M}}_2$ удовлетворяет перестановочным соотношениям

$$\hat{M}_x\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{M}_x = i\hbar\hat{M}_z, \quad \hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y = i\hbar\hat{M}_x,$$
$$\hat{M}_z\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{M}_z = i\hbar\hat{M}_y \tag{47.1}$$

(см. (16.11)). Напишем перестановочные соотношения для результирующего момента $\hat{\mathbf{M}}$, приняв во внимание, что соотношения между операторами $\hat{\mathbf{M}}$, $\hat{\mathbf{M}}_1$ и $\hat{\mathbf{M}}_2$ должны быть аналогичными соотношениям между самими величинами, т. е. что $\hat{\mathbf{M}} = \hat{\mathbf{M}}_1 + \hat{\mathbf{M}}_2$, $\hat{M}_x = \hat{M}_{x1} + \hat{M}_{x2}$ и т. д.

$$\hat{M}_x\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{M}_x = (\hat{M}_{x1} + \hat{M}_{x2})(\hat{M}_{y1} + \hat{M}_{y2}) -$$
$$- (\hat{M}_{y1} + \hat{M}_{y2})(\hat{M}_{x1} + \hat{M}_{x2}) = (\hat{M}_{x1}\hat{M}_{y1} - \hat{M}_{y1}\hat{M}_{x1}) +$$
$$+ (\hat{M}_{x2}\hat{M}_{y2} - \hat{M}_{y2}\hat{M}_{x2}) + (\hat{M}_{x1}\hat{M}_{y2} - \hat{M}_{y2}\hat{M}_{x1}) +$$
$$+ (\hat{M}_{x2}\hat{M}_{y1} - \hat{M}_{y1}\hat{M}_{x2}) = i\hbar(\hat{M}_{z1} + \hat{M}_{z2}) = i\hbar\hat{M}_z$$

(вследствие того, что операторы $\hat{\mathbf{M}}_1$ и $\hat{\mathbf{M}}_2$ коммутируют между собой, последние две скобки равны нулю). Аналогичный результат получается и для двух других коммутаторов. Таким образом, оператор $\hat{\mathbf{M}}$ также подчиняется соотношениям (47.1).

Состояние системы (в части, касающейся ее углового момента) можно охарактеризовать, задав величины и проекции на произвольную ось z моментов $\hat{\mathbf{M}}_1$ и $\hat{\mathbf{M}}_2$, т. е. квантовые числа J_1, J_2 и m_1, m_2. Поскольку при заданных J_1 и J_2 квантовые числа m_1 и m_2 могут принимать независимо друг от друга $(2J_1 + 1)$ и $(2J_2 + 1)$ различных значений, существует $(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)$ состояний системы, отличающихся друг от друга значением хотя бы одного из чисел m_1 и m_2.

Прежде чем рассмотреть случай произвольных значений J_1 и J_2, разберем случай, когда $J_1 = 2$, $J_2 = 1$. В этом случае получается 15 различных состояний (см. табл. 47.1). Для характеристики этих состояний можно вместо квантовых чисел J_1, J_2, m_1 и m_2 использовать числа J_1, J_2, J и m, где J — квантовое число момента системы, а m — квантовое число его проекции на ось z. Такая замена означает переход

Таблица 47.1

Номер состояния	J_1	J_2	m_1	m_2	m			J
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	2	1	+2	+1	+3			3
2	2	1	+2	0	+2			3
3	2	1	+1	+1		+2		2
4	2	1	+2	−1	+1			3
5	2	1	+1	0		+1		2
6	2	1	0	+1			+1	1
7	2	1	+1	−1	0			3
8	2	1	0	0		0		2
9	2	1	−1	+1			0	1
10	2	1	0	−1	−1			3
11	2	1	−1	0		−1		2
12	2	1	−2	+1			−1	1
13	2	1	−1	−1	−2			3
14	2	1	−2	0		−2		2
15	2	1	−2	−1	−3			3

от представления (J_1, J_2, m_1, m_2) к представлению (J_1, J_2, J, m). Число различных состояний в новом представлении остается, разумеется, прежним, т. е. равным $(2J_1+1)(2J_2+1)$, причем состояния будут отличаться друг от друга значением хотя бы одного из чисел J и m.

В силу того, что $M_z = M_{z1} + M_{z2}$, квантовое число m равно сумме чисел m_1 и m_2:

$$m = m_1 + m_2. \tag{47.2}$$

Получающиеся по этой формуле значения m выписаны в 6-м, 7-м и 8-м столбцах табл. 47.1. Из этой таблицы видно, что, скажем, значение $m = +2$ наблюдается в двух различных состояниях: втором и третьем; а $m = +1$ — в трех состояниях: четвертом, пятом и шестом. Очевидно, что эти состояния отличаются значением числа J.

Из табл. 47.1 следует, что все возможные состояния системы можно подразделить на три группы, указанные в 6-м, 7-м и 8-м столбцах таблицы. Наибольшее значение m в этих группах равно соответственно

3, 2 и 1. При заданном J квантовое число m может принимать все значения от $+J$ до $-J$. Следовательно, J совпадает с максимальным значением квантового числа m, возможным при данном J. Отсюда легко заключить, что в рассматриваемом случае моменты подсистем $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ могут складываться тремя способами, приводящими к значениям результирующего момента $\mathbf{M}$, характеризуемым $J = 3$, 2 и 1. Заметим, что значения J изменяются от $J_1 + J_2$ до $J_1 - J_2$ $(J_1 > J_2)$.

Теперь обратимся к случаю произвольных J_1 и J_2, будем лишь предполагать, что $J_1 > J_2$. Рассмотрим возможные значения числа m. Максимальные значения чисел m_1 и m_2 равны J_1 и J_2. Поэтому наибольшее значение m равно $J_1 + J_2$. Следующее значение на единицу меньше, т. е. равно $J_1 + J_2 - 1$. Это значение получается в двух различных состояниях, в одном из которых $m_1 = J_1$, $m_2 = J_2 - 1$, в другом $m_1 = J_1 - 1$, $m_2 = J_2$. Число m в этих состояниях одинаково, следовательно, они отличаются значением J. Для одного из состояний $m = J_1 + J_2 - 1$ является значением, следующим за $m_{\max} = J_1 + J_2$ (в этом состоянии $J = J_1 + J_2$), для другого состояния $m = J_1 + J_2 - 1$ является максимальным значением $m_{\max}$ (в этом состоянии $J = J_1 + J_2 - 1$).

Следующее значение m, равное $J_1 + J_2 - 2$, получается в трех различных состояниях: 1) $m_1 = J_1, m_2 = J_2 - 2$; 2) $m_1 = J_1 - 1$, $m_2 = J_2 - 1$; 3) $m_1 = J_1 - 2$, $m_2 = J_2$. Для одного из них это значение является следующим за $J_1 + J_2$ и $J_1 + J_2 - 1$ (в этом состоянии $J = J_1 + J_2$), для другого — следующим за $m_{\max} = J_1 + J_2 - 1$ (в этом состоянии $J = J_1 + J_2 - 1$) и, наконец, для третьего значение $m = J_1 + J_2 - 2$ является максимальным (в этом состоянии $J = J_1 + J_2 - 2$).

Так будет продолжаться до тех пор, пока уменьшение m на единицу приводит к увеличению числа состояний на единицу. Это происходит до тех пор, пока число различных состояний, соответствующих данному m, не станет равным числу возможных значений числа m_2, т. е. $2J_2 + 1$ (см. табл. 47.1).

Таким образом, максимальное число различных состояний, которое может соответствовать одному и тому же значению m, равно $2J_2 + 1$. Это и будет

числом различных значений J, т. е. числом способов, которыми могут быть сложены моменты $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ в результирующий момент $\mathbf{M}$. Поскольку наибольшее значение J равно $J_1 + J_2$, а каждое следующее меньше предыдущего на единицу, то наименьшее значение J будет равно $(J_1 + J_2) - 2J_2 = J_1 - J_2$.

Если $J_1 < J_2$, то, проведя те же рассуждения, поменяв местами J_1 и J_2, мы придем к выводу, что число возможных значений J равно $2J_1 + 1$, а $J_{min} = J_2 - J_1$.

Итак, мы пришли к следующему правилу сложения двух моментов, определяемых квантовыми числами J_1 и J_2: квантовое число J результирующего момента может иметь $2J_2 + 1$ (если $J_2 < J_1$) или $2J_1 + 1$ (если $J_1 < J_2$) различных значений, равных

$$J_1 + J_2, \quad J_1 + J_2 - 1, \quad J + J_2 - 2, \ \ldots, \quad |J_1 - J_2|. \qquad (47.3)$$

Каждому J соответствует $2J + 1$ различных состояний, отвечающих разным значениям квантового числа m. Следовательно, общее число состояний, отличающихся значениями хотя бы одного из чисел J и m, определяется выражением

$$\sum_{J=|J_1-J_2|}^{J_1+J_2} (2J + 1) = (2J_1 + 1)(2J_2 + 1).$$

Это число совпадает с найденным ранее числом состояний, рассматривавшихся в (J_1, J_2, m_1, m_2)-представлении.

§ 48. Пси-функция системы из двух частиц со спином 1/2

Рассмотрим систему, состоящую из двух одинаковых частиц со спином $^1/_2$. Пси-функция такой системы зависит от пространственных координат, т. е. от $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$, а также от проекций спина σ_1 и σ_2 обеих частиц. Предположим, что взаимодействие между частицами не зависит от их спинов[1]), а также что магнитное поле отсутствует. Тогда гамильтониан системы не будет содержать операторов спина частиц,

---

[1]) Это справедливо в нерелятивистском приближении.

вследствие чего пси-функция распадается на два множителя:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \varphi(\sigma_1, \sigma_2) \qquad (48.1)$$

(см. 41.7)).

Функция (48.1) должна быть антисимметричной (мы рассматриваем частицы со спином $^1/_2$). Следовательно, если множитель $\varphi(\sigma_1, \sigma_2)$ будет симметричным (или антисимметричным), то координатная функция $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ должна быть антисимметричной (соответственно симметричной).

Результирующий спин системы S может иметь два значения: 0 (когда спины частиц антипараллельны) и 1 (когда спины частиц параллельны). В первом случае квантовое число σ проекции суммарного спина равно нулю; во втором случае σ принимает три значения: 1, 0, —1. Состояние системы из двух частиц с $S = 0$ называется *парасостоянием*, состояние с $S = 1$ — *ортосостоянием* [1]).

Найдем общий вид функций $\varphi(\sigma_1, \sigma_2)$ для состояний с разными S и σ. Каждая из этих функций удовлетворяет одновременно двум уравнениям:

$$(\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2)^2 \varphi = \hbar^2 S(S+1)\varphi, \qquad (48.2)$$

$$(\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2})\varphi = \hbar\sigma\varphi, \qquad (48.3)$$

где $\hat{\mathbf{s}}_1$ и $\hat{s}_{z1}$ — операторы первой частицы, $\hat{\mathbf{s}}_2$ и $\hat{s}_{z2}$ — операторы второй частицы, $S = 0$ или 1, соответственно $\sigma = 0$ или 1, 0, —1.

Общие собственные функции операторов $\hat{\mathbf{s}}_k^2$ и $\hat{s}_{zk}$ отдельно взятой k-й частицы определяются выражениями

$$\varphi_{+1/2}(k) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \varphi_{-1/2}(k) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \qquad (48.4)$$

(см. (43.11)). В дальнейшем для краткости мы будем писать эти функции в виде $\varphi_+(k)$ и $\varphi_-(k)$. Воспользуемся

---

[1]) Для запоминания можно воспользоваться следующим мнемоническим правилом: если разнести в разные стороны стрелки, изображающие антипараллельные спины, получится картинка, аналогичная изображению пары сил. Соответственно состояние называется парасостоянием.

зовавшись формулами (42.10), (42.29) и (42.30), найдем результат действия операторов $\hat{s}_{xk}$, $\hat{s}_{yk}$ и $\hat{s}_{zk}$ на функции (48.4):

$$\hat{s}_{xk}\varphi_+(k) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\varphi_-(k), \tag{48.5}$$

$$\hat{s}_{yk}\varphi_+(k) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ i \end{pmatrix} = i\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = i\frac{\hbar}{2}\varphi_-(k), \tag{48.6}$$

$$\hat{s}_{zk}\varphi_+(k) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\varphi_+(k), \tag{48.7}$$

$$\hat{s}_{xk}\varphi_-(k) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\varphi_+(k), \tag{48.8}$$

$$\hat{s}_{yk}\varphi_-(k) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} -i \\ 0 \end{pmatrix} = -i\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -i\frac{\hbar}{2}\varphi_+(k), \tag{48.9}$$

$$\hat{s}_{zk}\varphi_-(k) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\varphi_-(k). \tag{48.10}$$

Рассмотрим четыре функции, образованные из функций (48.4):

$$\varphi_1(1,\ 2) = \varphi_+(1)\,\varphi_+(2), \tag{48.11}$$

$$\varphi_2(1,\ 2) = \varphi_-(1)\,\varphi_-(2), \tag{48.12}$$

$$\varphi_3(1,\ 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_+(1)\,\varphi_-(2) + \varphi_-(1)\,\varphi_+(2)\right], \tag{48.13}$$

$$\varphi_4(1,\ 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_+(1)\,\varphi_-(2) - \varphi_-(1)\,\varphi_+(2)\right]. \tag{48.14}$$

Первые три из этих функций, очевидно, симметричны, последняя антисимметрична. Функции $\varphi_+(1)$ и $\varphi_+(2)$ нормированы на единицу, следовательно, и функция (48.1) является нормированной; то же самое можно сказать о функции (48.12). Функции (48.13) и (48.14) представляют собой суперпозицию функций (48.11) и (48.12). Условие нормировки в

этом случае имеет вид: $\sum |c_m|^2 = 1$, где c_m — коэффициенты разложения (см. (7.5)). Из сказанного вытекает, что все четыре функции являются нормированными (ср. с (46.12) и (46.13)).

Подействуем на функцию (48.11) оператором $(\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2})$. При этом учтем, что оператор $\hat{s}_{z1}$ действует только на $\varphi_+(1)$, а $\hat{s}_{z2}$ — только на $\varphi_+(2)$:

$$(\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2})\,\varphi_+(1)\,\varphi_+(2) = \hat{s}_{z1}\varphi_+(1)\,\varphi_+(2) + \hat{s}_{z2}\varphi_+(1)\,\varphi_+(2) = \\ = \varphi_+(2)\,\hat{s}_{z1}\varphi_+(1) + \varphi_+(1)\,\hat{s}_{z2}\varphi_+(2).$$

Приняв во внимание соотношение (48.7), получим, что

$$(\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2})\,\varphi_+(1)\,\varphi_+(2) = \\ = \varphi_+(2)\,\frac{\hbar}{2}\,\varphi_+(1) + \varphi_+(1)\,\frac{\hbar}{2}\,\varphi_+(2) = \hbar\varphi_+(1)\,\varphi_+(2).$$

Сравнение с уравнением (48.3) дает, что (48.11) является собственной функцией оператора $(\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2})$, отвечающей собственному значению $\sigma = 1$.

Аналогичным способом можно показать, что функции (48.12)—(48.14) также представляют собой собственные функции оператора $(\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2})$, причем (48.12) отвечает $\sigma = -1$, а (48.13) и (48.14) соответствуют $\sigma = 0$.

Покажем, что функции (48.11)—(48.14) являются одновременно собственными функциями оператора $(\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2)^2$ (см. (48.2)). Для этого выразим этот оператор через операторы проекций спинов отдельных частиц:

$$(\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2)^2 = (\hat{s}_{x1} + \hat{s}_{x2})^2 + (\hat{s}_{y1} + \hat{s}_{y2})^2 + (\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2})^2 = \\ = \left(\hat{s}_{x1}^2 + 2\hat{s}_{x1}\hat{s}_{x2} + \hat{s}_{x2}^2\right) + \left(\hat{s}_{y1}^2 + 2\hat{s}_{y1}\hat{s}_{y2} + \hat{s}_{y2}^2\right) + \\ + \left(\hat{s}_{z1}^2 + 2\hat{s}_{z1}\hat{s}_{z2} + \hat{s}_{z2}^2\right). \quad (48.15)$$

Напомним, что каждый из операторов вида $\hat{s}_{xk}$ действует на пси-функции только своей, k-й, частицы; поэтому, например, операторы $\hat{s}_{x1}$ и $\hat{s}_{x2}$ коммутируют друг с другом.

Для облегчения дальнейших выкладок приведем следующие, вытекающие из формул (48.5)—(48.10)

соотношения:

$$\begin{aligned}
\hat{s}_{xk}^2\varphi_+(k) &= (\hbar^2/4)\,\varphi_+(k),\\
\hat{s}_{yk}^2\varphi_+(k) &= (\hbar^2/4)\,\varphi_+(k),\\
\hat{s}_{zk}^2\varphi_+(k) &= (\hbar^2/4)\,\varphi_+(k),\\
\hat{s}_{xk}^2\varphi_-(k) &= (\hbar^2/4)\,\varphi_-(k),\\
\hat{s}_{yk}^2\varphi_-(k) &= (\hbar^2/4)\,\varphi_-(k),\\
\hat{s}_{zk}^2\varphi_-(k) &= (\hbar^2/4)\,\varphi_-(k).
\end{aligned} \tag{48.16}$$

Подействуем оператором (48.15) на функцию (48.11):

$$\begin{aligned}
(\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2)^2\varphi_+(1)\varphi_+(2) = \\
= [\varphi_+(2)\hat{s}_{x1}^2\varphi_+(1) + 2\hat{s}_{x1}\varphi_+(1)\hat{s}_{x2}\varphi_+(2) + \\
+ \varphi_+(1)\hat{s}_{x2}^2\varphi_+(2)] + [\varphi_+(2)\hat{s}_{y1}^2\varphi_+(1) + \\
+ 2\hat{s}_{y1}\varphi_+(1)\hat{s}_{y2}\varphi_+(2) + \varphi_+(1)\hat{s}_{y2}^2\varphi_+(2)] + \\
+ [\varphi_+(2)\hat{s}_{z1}^2\varphi_+(1) + 2\hat{s}_{z1}\varphi_+(1)\hat{s}_{z2}\varphi_+(2) + \\
+ \varphi_+(1)\hat{s}_{z2}^2\varphi_+(2)] = (\hbar^2/4)\{[\varphi_+(1)\varphi_+(2) + \\
+ 2\varphi_-(1)\varphi_-(2) + \varphi_+(1)\varphi_+(2)] + \\
+ [\varphi_+(1)\varphi_+(2) - 2\varphi_-(1)\varphi_-(2) + \varphi_+(1)\varphi_+(2)] + \\
+ [\varphi_+(1)\varphi_+(2) + 2\varphi_+(1)\varphi_+(2) + \varphi_+(1)\varphi_+(2)]\} = \\
= (\hbar^2/4)\,8\varphi_+(1)\varphi_+(2) = 2\hbar^2\varphi_+(1)\varphi_+(2)
\end{aligned}$$

(мы использовали соотношения (48.5)—(48.7) и (48.16)). Сравнение с уравнением (48.2) дает, что (48.11) является собственной функцией оператора $(\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2)^2$, отвечающей $S = 1$.

Аналогичные выкладки дают, что функции (48.12)—(48.14) также представляют собой собственные функции оператора $(\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2)^2$, причем (48.12) и (48.13) отвечают $S = 1$, а (48.14) соответствует $S = 0$.

Подводя итог, можно сказать, что спиновая функция системы двух частиц со спином $^1/_2$ оказывается симметричной, когда $S = 1$, причем в зависимости от значения σ (1, 0 или —1) она имеет вид (48.11), (48.13) или (48.12). Когда $S = 0$, спиновая функция оказывается антисимметричной и имеет вид (48.14).

Чтобы облегчить последующие ссылки, выпишем эти функции еще раз:

$$S=1,\quad \begin{cases} \sigma=1 & \varphi_{1,1}=\varphi_{+1/2}(1)\,\varphi_{-1/2}(2), & (48.17)\\ \sigma=0 & \varphi_{1,0}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{+1/2}(1)\,\varphi_{-1/2}(2)+\right. & \\ & \left.\qquad+\varphi_{-1/2}(1)\,\varphi_{+1/2}(2)\right], & (48.18)\\ \sigma=-1 & \varphi_{1,-1}=\varphi_{-1/2}(1)\,\varphi_{-1/2}(2), & (48.19)\end{cases}$$

$$S=0,\ \sigma=0,\ \varphi_{0,0}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{+1/2}(1)\,\varphi_{-1/2}(2)-\right.$$
$$\left.-\varphi_{-1/2}(1)\,\varphi_{+1/2}(2)\right]. \quad (48.20)$$

§ 49. Обменное взаимодействие

Неразличимость одинаковых частиц обусловливает существование особого, специфически квантового взаимодействия между частицами, называемого *обменным взаимодействием.*

Рассмотрим систему из двух частиц со спином $^1/_2$, между которыми имеется взаимодействие, не связанное с взаимодействием между спинами частиц. Допустим, что это взаимодействие является достаточно слабым для того, чтобы его можно было рассматривать как возмущение системы невзаимодействующих частиц. Охарактеризуем возмущение оператором $\hat{V}(r_{12})$, где r_{12} — расстояние между частицами. Отметим, что оператор $\hat{V}(r_{12})$ не действует на спиновые переменные частиц.

Средняя энергия взаимодействия в первом приближении может быть вычислена по формуле, аналогичной формуле

$$\Delta E_n^{(1)}=V_{nn}=\langle\psi_n^{(0)}\,|\,\hat{V}\,\psi_n^{(0)}\rangle=\int(\psi_n^{(0)})^*\hat{V}\psi_n^{(0)}\,dV$$

(см. (29.22)). Эта формула написана для одной частицы без спина. В нашем случае имеются две частицы со спином. Поэтому формулу нужно взять в виде

$$\Delta E^{(1)}=\sum\int(\psi^{(0)})^*\,\hat{V}\psi^{(0)}\,dV_1\,dV_2, \quad (49.1)$$

где суммирование ведется по всем значениям спиновых переменных (мы опустили за ненадобностью индекс n).

Функция $\psi^{(0)}$ описывает невозмущенное состояние, т. е. состояние невзаимодействующих частиц. Вид этой функции зависит от суммарного спина системы. В предыдущем параграфе было выяснено, что при $S=0$ спиновая функция оказывается антисимметричной, соответственно координатная функция должна быть симметричной, т. е. иметь вид

$$\psi(1,\ 2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{m_1}(1)\,\psi_{m_2}(2)+\psi_{m_2}(1)\,\psi_{m_1}(2)\right], \tag{49.2}$$

где ψ_{m_1} и ψ_{m_2} — две произвольные пси-функции одночастичных состояний (см. (46.12)). Цифрами 1 и 2 в скобках обозначена совокупность пространственных координат соответственно первой и второй частиц. При $S=1$ спиновая функция симметрична, так что

$$\psi(1,\ 2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{m_1}(1)\,\psi_{m_2}(2)-\psi_{m_2}(1)\,\psi_{m_1}(2)\right] \tag{49.3}$$

(см. (46.13)).

При $S=0$ спиновая функция равна 1, при $S=1$

$$\varphi(\sigma)=\begin{pmatrix} a_1 \\ a_0 \\ a_{-1} \end{pmatrix},$$

где σ — квантовое число проекции суммарного спина $\left.\sum\limits_i |a_i|^2=1\right)$.

Подставим в (49.1) пси-функцию для случая $S=1$. Поскольку оператор $\hat{V}$ не действует на спиновую функцию, ее можно вынести за знак оператора. В результате получим (см. текст, предшествующий формуле (9.24))

$$\Delta E^{(1)}=\left(a_1^* a_0^* a_{-1}^*\right)\begin{pmatrix} a_1 \\ a_0 \\ a_{-1} \end{pmatrix}\int [\psi(1,\ 2)]^*\,\hat{V}\psi(1,\ 2)\,dV_1\,dV_2=$$

$$=\sum_i |a_i|^2\int \psi^*\hat{V}\psi\,dV_1\,dV_2=\int \psi^*\hat{V}\psi\,dV_1\,dV_2.$$

Таким образом, в формуле (49.1) знак суммы можно опустить, а под $\psi^{(0)}$ подразумевать координатную часть пси-функции. Приняв это во внимание, напи-

шем выражение (49.1) в следующем виде:

$$\Delta E^{(1)} =$$

$$= \frac{1}{2} \int \left[\psi_{m_1}(1)\psi_{m_2}(2) \pm \psi_{m_1}(2)\psi_{m_2}(1)\right]^* \hat{V} \left[\psi_{m_1}(1)\psi_{m_2}(2) \pm \pm \psi_{m_1}(2)\psi_{m_2}(1)\right] dV_1\,dV_2 =$$

$$= \frac{1}{2}\Big\{\int \psi^*_{m_1}(1)\psi^*_{m_2}(2)\hat{V}\psi_{m_1}(1)\psi_{m_2}(2)\,dV_1\,dV_2 + \int \psi^*_{m_1}(2)\psi^*_{m_2}(1)\hat{V}\psi_{m_1}(2)\psi_{m_2}(1)\,dV_1\,dV_2 \pm \pm \int \psi^*_{m_1}(1)\psi^*_{m_2}(2)\hat{V}\psi_{m_1}(2)\psi_{m_2}(1)\,dV_1\,dV_2 \pm \pm \int \psi^*_{m_1}(2)\psi^*_{m_2}(1)\hat{V}\psi_{m_1}(1)\psi_{m_2}(2)\,dV_1\,dV_2\Big\}.$$

Знак плюс отвечает случаю $S = 0$, знак минус — случаю $S = 1$.

Легко сообразить, что первые два интеграла в фигурных скобках тождественны. Действительно, они отличаются лишь тем, что та частица, которая в первом интеграле обозначена номером 1, во втором интеграле обозначена номером 2 и наоборот. Вследствие неразличимости частиц такое изменение обозначений не может повлиять на величину интеграла. То же самое относится к третьему и четвертому интегралам, стоящим в фигурных скобках. Поэтому, объединив попарно интегралы, напишем:

$$\Delta E^{(1)} = \int \psi^*_{m_1}(1)\psi^*_{m_2}(2)\hat{V}\psi_{m_1}(1)\psi_{m_2}(2)\,dV_1\,dV_2 \pm \pm \int \psi^*_{m_1}(1)\psi^*_{m_2}(2)\hat{V}\psi_{m_1}(2)\psi_{m_2}(1)\,dV_1\,dV_2 = Q \pm A. \quad (49.4)$$

Полученный результат показывает, что поправка первого порядка к энергии двух частиц со спином $1/2$ состоит из двух частей. Первая Q никак не связана с наличием у частиц спина и имеет классический аналог. Знак второй части A зависит от взаимной ориентации спинов частиц (от суммарного спина системы), хотя взаимодействие между спинами оператором $\hat{V}$ не учитывалось. Эта вторая часть A называется *обменной энергией*. Название обусловлено тем, что в функциях, стоящих под знаком интеграла перед оператором $\hat{V}$, и в функциях, стоящих за оператором

$\hat{V}$, частицы взаимно обмениваются местами. Отсюда следует, что каждая частица как бы находится одновременно в обоих состояниях. Отметим, что обменная энергия получается и в том случае, когда оператор $\hat{V}(r_{12})$ учитывает взаимодействие между спиновыми магнитными моментами, т. е. воздействует на спиновые части пси-функции.

Подчеркнем, что за обменным «взаимодействием» не стоит никакой «силы». Оно является следствием соотношения неопределенности и принципа Паули. Поясним это следующими соображениями. Пусть между двумя частицами со спином $1/2$ нет вообще никакого взаимодействия. Одна из частиц имеет координаты x, y, z с неопределенностями Δx, Δy, Δz порядка a и импульсы p_x, p_y, p_z с неопределенностями Δp_x, Δp_y, Δp_z порядка Δp. Согласно соотношению неопределенности

$$\Delta x\,\Delta y\,\Delta z\,\Delta p_x\,\Delta p_y\,\Delta p_z \sim a^3(\Delta p)^3 \sim (2\pi\hbar)^3.$$

В соответствии с формулой (39.11) в фазовом объеме такой величины имеется только одно квантовое состояние (без учета спина частицы). Принцип Паули разрешает находиться в таком состоянии двум частицам с антипараллельными спинами и не разрешает находиться двум частицам с параллельными спинами. Следовательно, две частицы с данным импульсом p могут подойти друг к другу на расстояние a в том случае, когда их спины антипараллельны, и не могут сблизиться на такое расстояние, если их спины направлены одинаковым образом. Появляется как бы «отталкивающая сила», которая препятствует сближению частиц на расстояние a.

В случае, когда взаимодействие между частицами является кулоновским, $\hat{V}(r_{12}) = e^2/r_{12}$. Соответственно (см. (49.4))

$$Q = \int |\psi_{m_1}(1)\,\psi_{m_2}(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}}\,dV_1\,dV_2, \tag{49.5}$$

$$A = \int \psi^*_{m_1}(1)\,\psi^*_{m_2}(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\psi_{m_1}(2)\,\psi_{m_2}(1)\,dV_1\,dV_2. \tag{49.6}$$

Первый интеграл, называемый *кулоновским*, имеет простой физический смысл, который становится осо-

бенно ясным, если представить интеграл в виде

$$Q=\int \frac{(|\psi_{m_1}(1)|^2 e)\,dV_1\cdot(|\psi_{m_2}(2)|^2 e)\,dV_2}{r_{12}}=\int \frac{\rho_1\,dV_1\cdot\rho_2\,dV_2}{r_{12}},$$

где ρ_1 и ρ_2 — средние плотности заряда, создаваемые соответственно первой и второй заряженными частицами. Отсюда вытекает, что кулоновский интеграл определяет «классическую» часть энергии электростатического взаимодействия частиц.

Интеграл (49.6) называется *обменным*. Он, как уже отмечалось, не имеет классического аналога. В том случае, когда оператор $\hat{V}$ учитывает только электростатическое взаимодействие между частицами, обменная энергия является той частью кулоновской энергии взаимодействия частиц, которая обязана своим возникновением корреляции движения обеих частиц, обусловленной симметрией пси-функций.

В заключение укажем, что у всех систем, для которых были выполнены соответствующие расчеты, Q и A оказались положительными. Отсюда следует, что энергия парасостояний ($S=0$, см. предыдущий параграф) больше, чем энергия ортосостояний ($S=1$).

Заметим, что полученные в этом параграфе результаты относятся к случаю, когда одночастичные состояния ψ_{m_1} и ψ_{m_2} не тождественны. Если же эти состояния совпадают $(\psi_{m_1}\equiv\psi_{m_2}\equiv\psi)$, то вместо функции (49.2) нужно взять $\psi(1,2)=\psi(1)\psi(2)$, а функция (49.3) тождественно равна нулю (см. подстрочное примечание на стр. 251). В этом случае

$$\Delta E^{(1)}=\int \psi^*(1)\,\psi^*(2)\,\hat{V}\psi(1)\,\psi(2)\,dV_1\,dV_2, \qquad (49.7)$$

что совпадает с Q в формуле (49.4). Обменный интеграл A в этом случае отсутствует.

§ 50. Вторичное квантование

Вторичным квантованием называется метод расчета, применяемый в квантовой механике систем, состоящих из одинаковых произвольно взаимодействую-

щих частиц. Чтобы понять суть этого метода, рассмотрим сначала способ, каким можно описать такую систему в обычном, координатном представлении.

Возьмем вспомогательную систему из N невзаимодействующих частиц, находящихся в некотором внешнем потенциальном поле U_0. Собственные функции стационарных состояний такой системы можно использовать для разложения пси-функции системы из N взаимодействующих частиц, находящихся во внешнем произвольном поле U.

Обозначим посредством

$$\psi_1(\xi),\ \psi_2(\xi),\ \ldots,\ \psi_k(\xi),\ \ldots \tag{50.1}$$

пси-функции стационарных состояний одной частицы, находящейся в поле U_0 (одночастичные функции). Буква ξ означает совокупность координат и проекций спина частицы. Систему (50.1) будем предполагать ортонормированной и полной.

Сконструируем из одночастичных функций (50.1) все возможные функции, описывающие стационарные состояния системы из N невзаимодействующих частиц, находящихся в поле U_0. Обозначим эти функции:

$$\psi_l^{(0)}(\xi_1,\ \xi_2,\ \ldots,\ \xi_N) \quad (l=1,\ 2,\ \ldots), \tag{50.2}$$

где ξ_i — совокупность координат и проекций спина i-й частицы. Систему (50.2) также будем считать ортонормированной и полной. Способ построения функций (50.2) из одночастичных функций зависит от вида частиц: для бозонов это построение осуществляется одним способом, для фермионов — другим.

Теперь рассмотрим систему из N произвольно взаимодействующих частиц, находящихся во внешнем поле U, не совпадающем с U_0. Пси-функцию такой системы

$$\psi(\xi_1,\ \xi_2,\ \ldots,\ \xi_N,\ t) \tag{50.3}$$

можно разложить по функциям (50.2), т. е. представить в виде

$$\psi = \sum c_l(t)\,\psi_l^{(0)}. \tag{50.4}$$

Функции (50.3) и (50.4) являются пси-функциями системы частиц в координатном представлении.

В отличие от рассмотренной схемы, в методе вторичного квантования используется иной подход. Каждая из частиц вспомогательной системы (см. выше) находится в одном из состояний (50.1). Назовем числами заполнения

$$n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_k,\ \ldots \tag{50.5}$$

числа, указывающие, какое количество частиц находится в данный момент в соответствующих одночастичных состояниях. Очевидно, что сумма чисел заполнения равна полному числу частиц:

$$\sum_k n_k = N. \tag{50.6}$$

Легко видеть, что задание совокупности (50.5) чисел заполнения полностью определяет состояние вспомогательной системы, т. е. эквивалентно заданию функции (50.2). Таким образом, можно перейти от координатного представления к представлению чисел заполнения и вместо функций (50.2) рассматривать функции

$$\psi^{(0)}(n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_k,\ \ldots). \tag{50.7}$$

Мы не написали индекс l при $\psi^{(0)}$, поскольку сам набор чисел n_1, n_2, ..., n_k, ... определяет однозначно стационарное состояние системы, т. е. играет роль индекса состояния.

Подстановка в (50.4) функций (50.7) вместо (50.2) приводит к следующему выражению:

$$\psi = \sum_{[n_1,\ n_2,\ \ldots]} c(n_1,\ n_2,\ \ldots,\ t)\,\psi^{(0)}(n_1,\ n_2,\ \ldots). \tag{50.8}$$

Суммирование производится по всем возможным наборам чисел n_1, n_2. ..., совместимым с требованием (50.6) и свойствами частиц.

В соответствии с общими положениями квантовой механики величина

$$|\,c(n_1,\ n_2,\ \ldots,\ t)\,|^2 \tag{50.9}$$

дает вероятность того, что в момент времени t в первом состоянии находятся n_1 частиц, во втором — n_2 частиц и т. д.

Переход к представлению чисел заполнения приводит к необходимости введения операторов, которые

способны воздействовать на эти числа. Такие операторы принято обозначать буквой a, причем под $\hat{a}_k$ понимают оператор, который, действуя на пси-функцию, уменьшает число n_k на единицу, а под $\hat{a}_k^+$ — оператор, который увеличивает n_k на единицу. В соответствии с этим $\hat{a}_k$ называют *оператором уничтожения частиц* (в k-м состоянии), а оператор $\hat{a}_k^+$ — *оператором рождения частиц* (ср. с § 27). Поскольку операторы $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$ действуют только на переменную n_k, их матричные элементы нужно записать следующим образом:

$$\langle n_1, n_2, \ldots, n_k - 1, \ldots | \hat{a}_k | n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots \rangle, \quad (50.10)$$

$$\langle n_1, n_2, \ldots, n_k + 1, \ldots | \hat{a}_k^+ | n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots \rangle. \quad (50.11)$$

Через операторы $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$ можно выразить оператор любой физической величины и, таким образом, осуществить переход к представлению чисел заполнения.

Отметим, что метод вторичного квантования применим также к системам с переменным полным числом частиц N, например к совокупности фотонов. В этом случае термины «оператор уничтожения» и «оператор рождения» приобретают буквальный смысл.

В настоящем параграфе изложены общие идеи вторичного квантования. В двух следующих параграфах мы разовьем их применительно к бозонам и фермионам.

§ 51. Вторичное квантование в случае бозонов

В соответствии с (46.15) в случае бозонов функция (50.2) имеет вид

$$\psi_{n_1, n_2, \ldots, n_s} = A \sum \psi_{m_1}(\xi_1) \psi_{m_2}(\xi_2) \ldots \psi_{m_N}(\xi_N), \quad (51.1)$$

где

$$A = \left(\frac{n_1! \, n_2! \ldots n_s!}{N!} \right)^{1/2}, \quad (51.2)$$

m_k — номер состояния, в котором находится частица с номером k, n_k — число матриц, находящихся в состоянии с номером m_k. Сумма берется по всем несовпадающим перестановкам чисел $m_1, m_2, \ldots, m_N$. Сле-

довательно, число слагаемых равно $N!/(n_1!n_2!\ldots n_s!)$. Значение s, вообще говоря, меньше N, оно определяется соотношением

$$n_1+n_2+\ldots+n_s=N. \qquad (51.3)$$

Из N функций ψ_{m_i}, входящих множителями в (51.1), только s являются несовпадающими.

Введем некоторый оператор $\hat{Q}_k^{(1)}$, действующий только на функции от координат k-й частицы. Из N одинаковых (т. е. относящихся к одной и той же физической величине) операторов $\hat{Q}_k^{(1)}$ можно построить симметричный по всем частицам оператор

$$\hat{Q}_1=\sum_{k=1}^{N}\hat{Q}_k^{(1)}. \qquad (51.4)$$

Аналогично из операторов $\hat{Q}_{kl}^{(2)}$, действующих на координаты ξ_k и ξ_l двух частиц, можно построить оператор

$$\hat{Q}_2=\sum_{k,\,l=1}^{N}\hat{Q}_{kl}^{(2)} \qquad (51.5)$$

и т. д.

Выясним вид матричных элементов оператора (51.4), вычисленных с помощью функций (51.1). Поскольку

$$\langle\psi_\alpha|\hat{Q}_1\psi_\beta\rangle=\left\langle\psi_\alpha\left|\sum_{k=1}^{N}\hat{Q}_k^{(1)}\psi_\beta\right.\right\rangle=\sum_{k=1}^{N}\langle\psi_\alpha|\hat{Q}_k^{(1)}\psi_\beta\rangle, \qquad (51.6)$$

найдем сначала матричный элемент оператора $\hat{Q}_k^{(1)}$. Этот элемент выглядит в дираковских обозначениях следующим образом:

$$\langle n_1', n_2', \ldots|\hat{Q}_k^{(1)}|n_1, n_2, \ldots\rangle=A'A\Big\langle{\sum}'\psi_{m_1'}(\xi_1)\ldots$$
$$\ldots\psi_{m_k'}(\xi_k)\ldots\psi_{m_N'}(\xi_N)\Big|\sum\psi_{m_1}(\xi_1)\ldots\times$$
$$\times\left[\hat{Q}_k^{(1)}\psi_{m_k}(\xi_k)\right]\ldots\psi_{m_N}(\xi_N)\Big\rangle, \qquad (51.7)$$

где

$$A'=\left(\frac{n_1'!\,n_2'!\ldots n_p'!}{N!}\right)^{1/2} \qquad (51.8)$$

$(n'_1+n'_2+\ldots+n'_p=N)$, коэффициент A определяется формулой (51.2). Сумма со штрихом $\sum'$ берется по всем несовпадающим перестановкам чисел $m'_1, m'_2, \ldots$ $\ldots, m'_N$, сумма без штриха $\sum$ — по всем несовпадающим перестановкам чисел $m_1, m_2, \ldots, m_N$. Обе эти перестановки осуществляются независимо одна от другой.

Прежде чем продолжить рассмотрение, выясним свойства скалярного произведения от произведений функций. Пусть $\varphi(x_1, x_2)=\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)$, а $\psi(x_1, x_2)=$ $=\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)$. Тогда, согласно (7.7),

$$\langle\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)\,|\,\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\rangle=$$
$$=\int\varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2)\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\,dx_1\,dx_2=$$
$$=\int\varphi_1^*(x_1)\psi_1(x_1)\,dx_1\int\varphi_2^*(x_2)\psi_2(x_2)\,dx_2=$$
$$=\langle\varphi_1(x_1)\,|\,\psi_1(x_1)\rangle\langle\varphi_2(x_2)\,|\,\psi_2(x_2)\rangle. \qquad (51.9)$$

Тот же результат, очевидно, получится при любом числе сомножителей.

С учетом свойства (51.9) выражению (51.7) можно придать вид

$$\left\langle n'_1, n'_2, \ldots, n'_p\right|\hat{Q}_k^{(1)}\left|n_1, n_2, \ldots, n_s\right\rangle=$$
$$=A'A\sum{}'\sum\left\langle\psi_{m'_1}(\xi_1)\,|\,\psi_{m_1}(\xi_1)\right\rangle\ldots\times$$
$$\times\left\langle\psi_{m'_k}(\xi_k)\,\middle|\,\hat{Q}_k^{(1)}\psi_{m_k}(\xi_k)\right\rangle\ldots\left\langle\psi_{m'_N}(\xi_N)\,\middle|\,\psi_{m_N}(\xi_N)\right\rangle=$$
$$=A'A\sum{}'\sum\delta_{m'_1, m_1}\ldots Q^{(1)}_{m'_k, m_k}\ldots\delta_{m'_N, m_N}, \qquad (51.10)$$

где

$$Q^{(1)}_{m'_k, m_k}=\left\langle\psi_{m'_k}(\xi_k)\,\middle|\,\hat{Q}_k^{(1)}\psi_{m_k}(\xi_k)\right\rangle. \qquad (51.11)$$

Мы воспользовались ортонормированностью функций $\psi_m(\xi)$. При вычислении скалярных произведений по пространственным координатам производится интегрирование, а по спиновой переменной — суммирование.

Выражение (51.11) представляет собой число, величина которого определяется не номером оператора и переменной ξ, а значениями индексов m'_k и m_k. Дей-

ствительно, структура всех $\hat{Q}_k^{(1)}$, по предположению, одинакова, так что, например, функции $\hat{Q}_1^{(1)}\psi_{m_k}(\xi_1)$ и $\hat{Q}_2^{(1)}\psi_{m_k}(\xi_2)$ отличаются только обозначением независимой переменной. Скалярное произведение функций есть интеграл

$$\left\langle \psi_{m_k'}(\xi_k) \,\middle|\, \hat{Q}_k^{(1)}\psi_{m_k}(\xi_k) \right\rangle = \int \psi^*_{m_k'}(\xi_k)\,\hat{Q}_k^{(1)}\psi_{m_k}(\xi_k)\,d\xi_k.$$

величина которого от обозначения переменной интегрирования не зависит. Следовательно, каким бы ни был номер оператора и координаты, величина числа (51.11) определяется только значениями индексов состояний m_k' и m_k ($\psi_1(\xi)$, $\psi_2(\xi)$ и т. д., вообще говоря, разные функции). Таким образом, формулу (51.11) можно писать в виде

$$Q^{(1)}_{m_k', m_k} = \left\langle \psi_{m_k'}(\xi) \,\middle|\, \hat{Q}^{(1)}\psi_{m_k}(\xi) \right\rangle. \qquad (51.11)$$

Если к тому же ввести обозначения: $m_k' = i$, $m_k = j$, то мы придем к формуле

$$Q_{ij}^{(1)} = \langle \psi_i(\xi) \,|\, \hat{Q}^{(1)}\psi_j(\xi) \rangle. \qquad (51.13)$$

Подчеркнем, что k — номер частицы и оператора, i и j — номера состояний.

Из выражения (51.10) следует, что отличными от нуля будут только те слагаемые двойной суммы, в которых $m_1' = m_1, \ldots, m_{k-1}' = m_{k-1}, m_{k+1}' = m_{k+1}, \ldots$ $\ldots, m_N' = m_N$. Что касается k-го множителя, то он может быть отличен от нуля как при $m_k' = m_k$, так и при $m_k' \neq m_k$. Сказанное означает, что матричный элемент (51.10) будет отличен от нуля лишь в том случае, когда 1-я, 2-я, ..., $(k-1)$-я, $(k+1)$-я, ..., N-я частицы не претерпевают перехода в другие состояния, k-я же частица либо остается в своем первоначальном состоянии $(m_k' = m_k)$, либо переходит из состояния m_k в состояние $m_k' = m_l \neq m_k$. В первом случае все числа $n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots, n_l, \ldots, n_s$ остаются неизменными, во втором случае число n_k уменьшается на единицу, число n_l увеличивается на единицу, а остальные числа остаются неизменными.

Таким образом, отличными от нуля могут быть только матричные элементы для переходов без изменения чисел $n_1, n_2, \ldots$ (диагональные элементы) и для переходов, при которых одно из этих чисел уменьшается, а другое увеличивается на единицу (при этом изменяет свое состояние только одна частица).

В соответствии со сказанным выше для диагональных элементов отличными от нуля будут лишь те слагаемые двойной суммы (51.10), у которых все штрихованные индексы совпадают с нештрихованными. Если сохранить только такие слагаемые, двойная сумма превратится в одинарную, и мы придем к выражению для диагонального матричного элемента

$$\text{Д. М. Э.} = \langle n_1, n_2, \ldots, n_s | \widehat{Q}_k^{(1)} | n_1, n_2, \ldots, n_s \rangle = \\ = A^2 \sum \delta_{m_1, m_1} \ldots Q^{(1)}_{m_k, m_k} \ldots \delta_{m_N, m_N} \quad (51.14)$$

(легко сообразить, что в этом случае $A' = A$). Сумма берется по всем несовпадающим перестановкам пар индексов.

Заметим, что в выражении (51.1) при осуществлении перестановок каждая частица остается на своем месте, меняются местами только индексы m_i. То же самое относится и к выражению (51.14). Оператор $\widehat{Q}_k^{(1)}$ «привязан» к частице с номером k, поэтому во всех слагаемых множитель $Q^{(1)}_{m_k, m_k}$ находится на k-м месте. Среди слагаемых функции (51.1), стоящей в (51.10) справа от $\widehat{Q}_k^{(1)}$, имеются такие, в которые входит множитель $\psi_{m_k}(\xi_k)$ со всеми возможными значениями индекса m_k. Соответственно и в сумме (51.14) имеются слагаемые со всевозможными значениями индексов m_k, m_k. Это означает, что индексы, стоящие в (51.14) при $Q^{(1)}$, участвуют в перестановках.

Пусть среди N значений индексов $m_1, m_2, \ldots, m_N$ имеется n_1 таких, которые равны 1, n_2, равных 2, и т. д. Тогда в более развернутом виде выражение (51.14) можно записать следующим образом:

$$\text{Д. М. Э.} = \Big\{ A^2 \sum \delta_{m_1, m_1} \ldots Q^{(1)}_{11} \ldots \delta_{m_N, m_N} + \\ + A^2 \sum \delta_{m_1, m_1} \ldots Q^{(1)}_{22} \ldots \delta_{m_N, m_N} + \ldots + \\ + A^2 \sum \delta_{m_1, m_1} \ldots Q^{(1)}_{ss} \ldots \delta_{m_N, m_N} \Big\} \quad (51.15)$$

(напомним, что значение s определяется соотношением (51.3)). В каждой из сумм множитель $Q_{11}^{(1)}$, $Q_{22}^{(1)}$ и т. д. стоит на k-м месте.

Найдем число слагаемых в каждой из s сумм. Начнем с первой суммы, в которой все слагаемые равны $Q_{11}^{(1)}$. Одна из n_1 пар индексов 11 «привязана» к $Q_{11}^{(1)}$ (она может меняться местами только с другой такой парой, стоящей при одном из δ_{11}, но такой обмен не приводит к новой перестановке). Остальные $n_1 - 1$ пар таких индексов участвуют в перестановках (скажем, один из множителей δ_{11} меняется местами с δ_{22} или δ_{33} и т. д.). Всего в перестановках участвуют $N-1$ пар индексов. Отсюда заключаем, что число слагаемых в первой сумме равно

$$(N-1)!/[(n_1-1)!\, n_2! \ldots n_s!].$$

Все слагаемые одинаковы и равны $Q_{11}^{(1)}$. Следовательно, первый член в (51.15) с учетом значения A^2 равен

$$\frac{n_1!\, n_2! \ldots n_s!}{N!} \frac{(N-1)!}{(n_1-1)!\, n_2! \ldots n_s!} Q_{11}^{(1)} = \frac{n_1}{N} Q_{11}^{(1)}.$$

Аналогичные рассуждения приводят к заключению, что второй член равен

$$\frac{n_1!\, n_2! \ldots n_s!}{N!} \frac{(N-1)!}{n_1!\,(n_2-1)! \ldots n_s!} Q_{22}^{(1)} = \frac{n_2}{N} Q_{22}^{(1)}$$

и т. д.

Таким образом, определяемый выражением (51.14) диагональный матричный элемент равен

$$\langle n_1, n_2, \ldots, n_s | \hat{Q}_k^{(1)} | n_1, n_2, \ldots, n_s \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{s} n_i Q_{ii}^{(1)}. \tag{51.16}$$

Этот элемент не зависит от индекса k. Следовательно, все N слагаемых в (51.6) одинаковы, так что для получения диагонального матричного элемента оператора (51.4) нужно просто умножить (51.16) на N:

$$\langle n_1, n_2, \ldots, n_s | \hat{Q}_1 | n_1, n_2, \ldots, n_s \rangle = \sum_{i=1}^{s} n_i Q_{ii}^{(1)}. \tag{51.17}$$

Теперь перейдем к вычислению матричных элементов, отвечающих переходам одной частицы. При таком переходе n_k уменьшается на единицу, а n_l

увеличивается на единицу. Поэтому матричный элемент имеет вид (см. (51.10))

$$\text{М. Э.} = \langle n_1, \ldots, n_k - 1, \ldots, n_l + 1, \ldots \\ \ldots, n_s | \hat{Q}_k^{(1)} | n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_l, \ldots, n_s \rangle = \\ = A'A \sum{}' \sum \delta_{m_1', m_1} \ldots Q^{(1)}_{m_l', m_k} \ldots \delta_{m_N', m_N}, \quad (51.18)$$

где, согласно (51.13),

$$Q^{(1)}_{m_l, m_k} = \langle \psi_{m_l}(\xi) | \hat{Q}^{(1)} \psi_{m_k}(\xi) \rangle = Q^{(1)}_{lk} \quad (m_l \neq m_k). \quad (51.19)$$

Выясним, какие из слагаемых в двойной сумме (51.18) отличны от нуля. Пусть в функции, стоящей в матричном элементе справа от оператора, n_1 множителей имеют индекс 1, n_2 — индекс 2, ..., n_k — индекс k, ..., n_l — индекс l, ..., n_s — индекс s. Тогда в функции, стоящей слева от оператора, имеется n_1 множителей с индексом 1, n_2 — с индексом 2, ..., $n_k - 1$ с индексом k, ..., $n_l + 1$ с индексом l, ..., n_s с индексом s. Рассмотрим такие слагаемые, у которых в результате перестановок индексы m_l и m_k оказались имеющими одинаковые значения, например получился множитель $Q^{(1)}_{11}$ или $Q^{(1)}_{22}$ и т. д. (напомним, что m_l эквивалентно m_k'). Тогда среди других множителей окажутся

$$\underbrace{\delta_{kk} \ldots \delta_{kk}}_{n_k - 1} \delta_{ik} \ldots \underbrace{\delta_{ll} \ldots \delta_{ll}}_{n_l} \delta_{lj}, \quad (51.20)$$

где $i \neq k$ и $j \neq l$. Это вызвано тем обстоятельством, что среди стоящих в δ_{ij} на первом месте значение k имеют только $n_k - 1$ индексов, а среди стоящих на втором месте — n_k индексов. Аналогично среди стоящих на первом месте значение l имеют $n_l + 1$ индексов, а среди стоящих на втором месте — n_l индексов. Символы δ_{ik} и δ_{lj} равны нулю, так что соответствующие слагаемые двойной суммы нужно отбросить.

Рассмотрим слагаемые, в которых, например, содержится множитель $Q^{(1)}_{12}$. В такие слагаемые, кроме множителей (51.20), будут входить также множители вида δ_{i1} и δ_{2j} ($i \neq 1$ и $j \neq 2$). Эти слагаемые также будут нулями. Из сказанного заключаем, что отлич-

ными от нуля могут быть лишь те слагаемые двойной суммы, в которых первый индекс при $Q^{(1)}$ равен l, а второй равен k. Только в этом случае слагаемое будет, например, иметь вид

$$\underbrace{\delta_{11}\ldots\delta_{11}}_{n_1}\ldots\underbrace{\delta_{kk}\ldots\delta_{kk}}_{n_k-1}\ldots Q_{lk}\ldots\underbrace{\delta_{ll}\ldots\delta_{ll}}_{n_l}\ldots\underbrace{\delta_{ss}\ldots\delta_{ss}}_{n_s}.$$

Итак, если сохранить только слагаемые, не равные нулю, выражение (51.18) примет вид

$$\text{М. Э.} = A'A\sum\delta_{m_1, m_1}\ldots Q^{(1)}_{m_l, m_k}\ldots\delta_{m_N, m_N}. \qquad (51.21)$$

Сумма берется по всем несовпадающим перестановкам стоящих при множителях δ пар индексов. Всего таких пар $N-1$, среди них n_1 пар индексов 11, n_2 пар индексов 22, n_k-1 пар индексов kk, ..., n_l пар индексов ll и n_s пар индексов ss. Следовательно, число слагаемых в сумме (51.21) равно

$$(N-1)!/[n_1!\ldots(n_k-1)!\ldots n_l!\ldots n_s!].$$

Все слагаемые одинаковы и равны $Q^{(1)}_{m_l, m_k} = Q^{(1)}_{lk}$. Приняв во внимание, что

$$A' = [n_1!\ldots(n_k-1)!\ldots(n_l+1)!\ldots n_s!/N!]^{1/2},$$
$$A = [n_1!\ldots n_k!\ldots n_l!\ldots n_s!/N!]^{1/2},$$

получим для матричного элемента (51.18) следующее значение (мы для краткости укажем только те числа заполнения, которые претерпевают изменение):

$$\langle n_k-1,\ n_l+1\,|\,\hat{Q}^{(1)}_k\,|\,n_k,\ n_l\rangle =$$
$$= \left[\frac{n_1!\ldots(n_k-1)!\ldots(n_l+1)!\ldots n_s!}{N!}\right]^{1/2}\times$$
$$\times\left[\frac{n_1!\ldots n_k!\ldots n_l!\ldots n_s!}{N!}\right]^{1/2}\times$$
$$\times\frac{(N-1)!}{n_1!\ldots(n_k-1)!\ldots n_l!\ldots n_s!}Q^{(1)}_{lk} = \frac{1}{N}\sqrt{n_k(n_l+1)}\,Q^{(1)}_{lk}.$$

Напомним, что значение $Q^{(1)}_{lk}$ от номера оператора $\hat{Q}^{(1)}$ не зависит, оно определяется индексами состояний l и k (см. (51.13)). Последние в свою очередь определяются номерами чисел заполнения, которые

претерпевают изменения при переходе. Поэтому, как и в случае диагональных элементов, все слагаемые в (51.6) одинаковы, и для матричного элемента оператора (51.4) получается выражение

$$\left\langle n_k - 1,\ n_l + 1 \left| \hat{Q}_1 \right| n_k,\ n_l \right\rangle = \sqrt{n_k (n_l + 1)}\ Q^{(1)}_{lk}.$$

Этой формуле можно придать симметричный вид, заменив n_l на $n_l - 1$ (это означает, что число частиц, находившихся до перехода в состоянии m_l, мы обозначаем $n_l - 1$):

$$\left\langle n_k - 1,\ n_l \left| \hat{Q}_1 \right| n_k,\ n_l - 1 \right\rangle = \sqrt{n_k n_l}\ Q^{(1)}_{lk}. \qquad (51.22)$$

Нашей следующей задачей будет вычисление матричных элементов (51.17) и (51.22) для операторов уничтожения и рождения, действующих не на функции координат (как $\hat{Q}^{(1)}_k$ и $\hat{Q}_1$), а на числа заполнения n_1, n_2, ... (см. предыдущий параграф). Определим эти операторы с помощью следующих соотношений:

$$\hat{a}_k \psi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots} = \sqrt{n_k}\ \psi_{n_1, \ldots, n_k - 1, \ldots}, \qquad (51.23)$$

$$\hat{a}^+_k \psi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots} = \sqrt{n_k + 1}\ \psi_{n_1, \ldots, n_k + 1, \ldots} \qquad (51.24)$$

(ср. с (27.5) и (27.6)). Оператор $\hat{a}_k$, действуя на функцию, заменяет индекс n_k на $n_k - 1$, т. е. уменьшает число частиц в состоянии k (раньше мы говорили в состоянии m_k) на единицу (кроме того, он умножает функцию на $\sqrt{n_k}$). Поэтому его называют *оператором уничтожения частиц в k-м состоянии.* Оператор $\hat{a}^+_k$ заменяет индекс n_k на $n_k + 1$, т. е. увеличивает число частиц в состоянии k на единицу (кроме того, он умножает функцию на $\sqrt{n_k + 1}$). По этой причине его называют *оператором рождения частиц в k-м состоянии.*

Последовательное применение этих операторов дает

$$\hat{a}^+_k \left(\hat{a}_k \psi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots} \right) = \\ = \sqrt{n_k}\, \hat{a}^+_k \psi_{n_1, \ldots, n_k - 1, \ldots} = \sqrt{n_k}\ \sqrt{n_k}\ \psi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots}.$$

Таким образом,

$$\hat{a}^+_k \hat{a}_k \psi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots} = n_k \psi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots}. \qquad (51.25)$$

Это означает, что последовательное применение операторов $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$ не изменяет числа частиц в k-м состоянии, функция же при этом умножается на n_k. На основании (51.25) получаем для произведения операторов следующее значение:

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_k = n_k. \qquad (51.26)$$

В соответствии с этим оператор $\hat{a}_k^+ \hat{a}_k$ называется *оператором числа частиц, находящихся в k-м состоянии.*

Аналогично можно показать, что

$$\hat{a}_k \hat{a}_k^+ = n_k + 1. \qquad (51.27)$$

Из (51.26) и (51.27) вытекает, что коммутатор операторов $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$ равен единице:

$$\hat{a}_k \hat{a}_k^+ - \hat{a}_k^+ \hat{a}_k = 1 \qquad (51.28)$$

(ср. с (27.8)).

Легко убедиться в справедливости следующих соотношений:

$$\hat{a}_k \hat{a}_l^+ - \hat{a}_l^+ \hat{a}_k = 0, \qquad (k \neq l) \qquad (51.29)$$

$$\left.\begin{aligned} \hat{a}_k \hat{a}_l - \hat{a}_l \hat{a}_k &= 0, \\ \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ - \hat{a}_l^+ \hat{a}_k^+ &= 0 \end{aligned}\right\} \text{ для любых } k \text{ и } l. \qquad \begin{aligned}(51.30)\\(51.31)\end{aligned}$$

Соотношения (51.28) и (51.29) можно объединить в одно выражение

$$\hat{a}_k \hat{a}_l^+ - \hat{a}_l^+ \hat{a}_k = \delta_{kl}. \qquad (51.32)$$

Из определения (51.23) получается следующая формула для матричных элементов оператора $\hat{a}_k$ (в обозначении матричного элемента мы указываем только те числа, которые претерпевают изменение):

$$\langle n_k - 1 \,|\, \hat{a}_k \,|\, n_k \rangle = \langle \psi_{\ldots\, n_k - 1 \,\ldots} \,|\, \hat{a}_k \psi_{\ldots\, n_k \,\ldots} \rangle =$$
$$= \left\langle \psi_{\ldots\, n_k - 1 \,\ldots} \,\middle|\, \sqrt{n_k}\, \psi_{\ldots\, n_k - 1 \,\ldots} \right\rangle =$$
$$= \sqrt{n_k}\, \delta_{n_k - 1,\, n_k - 1} = \sqrt{n_k}\,.$$

Применив другое обозначение матричных элементов, можно написать:

$$(a_k)_{n_k - 1,\, n_k} = \langle n_k - 1 \,|\, \hat{a}_k \,|\, n_k \rangle = \sqrt{n_k}\,. \qquad (51.33)$$

Аналогично

$$(a_k^+)_{n_k+1,\, n_k} = \langle n_k+1 \,|\, \hat{a}_k^+ \,|\, n_k \rangle = \sqrt{n_k+1}. \qquad (51.34)$$

Легко проверить, что матричные элементы оператора (51.26) равны

$$(a_k^+ a_k)_{n_k',\, n_k} = n_k \delta_{n_k',\, n_k}. \qquad (51.35)$$

Из (51.33) и (51.34) следует, что операторы $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$ эрмитово сопряжены друг с другом. Действительно, согласно (51.33), $(a_k)_{n_k,\, n_k+1} = \sqrt{n_k+1}$. Сравнение с (51.34) дает, что

$$(a_k^+)_{n_k+1,\, n_k} = (a_k)_{n_k,\, n_k+1}.$$

Поскольку обе матрицы вещественны, они удовлетворяют условию (9.21) для эрмитовых матриц.

Последовательное применение операторов $\hat{a}_l^+$ и $\hat{a}_k$ к функции $\psi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_l-1, \ldots}$ дает, согласно (51.23) и (51.24), выражение $\sqrt{n_k n_l}\, \psi_{n_1, \ldots, n_k-1, \ldots, n_l, \ldots}$. Следовательно,

$$\langle n_k-1,\, n_l \,|\, \hat{a}_l^+ \hat{a}_k \,|\, n_k,\, n_l-1 \rangle =$$
$$= \sqrt{n_k n_l} \left\langle \psi_{n_1, \ldots, n_k-1, \ldots, n_l, \ldots} \,\middle|\, \psi_{n_1, \ldots, n_k-1, \ldots, n_l, \ldots} \right\rangle =$$
$$= \sqrt{n_k n_l}. \qquad (51.36)$$

Последовательное применение операторов $\hat{a}_r^+ \hat{a}_p$ и $\hat{a}_l^+ \hat{a}_k$ к функции $\psi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_l-1, \ldots, n_p, \ldots, n_r-1, \ldots}$ дает выражение $\sqrt{n_k n_l n_p n_r}\, \psi_{n_1, \ldots, n_k-1, \ldots, n_l, \ldots, n_p-1, \ldots, n_r, \ldots}$. Таким образом,

$$\langle n_k-1,\, n_l,\, n_p-1,\, n_r \,|\, \hat{a}_r^+ \hat{a}_p \hat{a}_l^+ \hat{a}_k \,|\, n_k,\, n_l-1,\, n_p,\, n_r-1 \rangle =$$
$$= \sqrt{n_k n_l n_p n_r}. \qquad (51.37)$$

Заметим, что в силу (51.29)—(51.31) операторы в (51.37) можно писать в любой последовательности.

Мы выяснили свойства операторов $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$, которые понадобятся нам в дальнейшем. Чтобы завершить переход к представлению чисел заполнения,

нужно научиться выражать операторы любых физических величин через операторы уничтожения и рождения.

Начнем с оператора (51.4). Покажем, что его можно представить в виде

$$\widehat{Q}_1 = \sum_{i,j} Q^{(1)}_{ij} \hat{a}^+_i \hat{a}_j, \tag{51.38}$$

где $Q^{(1)}_{ij}$ — число, определяемое формулой (51.13). Суммирование ведется по индексам i и j в пределах от 1 до N, так что сумма состоит из N^2 слагаемых.

Найдем матричный элемент оператора, стоящего в (51.38) под знаком суммы. Учтя, что $Q^{(1)}_{ij}$ суть просто числа, получим

$$\text{М. Э.} = \left\langle n_k - 1,\ n_l \left| \sum_{i,j} Q^{(1)}_{ij} \hat{a}^+_i \hat{a}_j \right| n_k,\ n_l - 1 \right\rangle =$$
$$= \sum_{i,j} Q^{(1)}_{ij} \langle n_k - 1,\ n_l,\ n_i - 1,\ n_j \,|\, \hat{a}^+_i \hat{a}_j \,|\, n_k,\ n_l - 1,\ n_i - 1,\ n_j \rangle. \tag{51.39}$$

Поскольку операторы $\hat{a}^+_i$ и $\hat{a}_j$ действуют на n_i и n_j, мы указали эти числа в индексах состояний, причем в соответствии с тем, что мы вычисляем матричный элемент для переходов с изменением лишь чисел n_k и n_l, числа заполнения с индексами i и j справа и слева взяты одинаковыми. Для удобства число частиц в состоянии i принято равным $n_i - 1$. Преобразуем полученное выражение с учетом (51.36):

$$\text{М. Э.} = \sum_{i,j} Q^{(1)}_{ij} \sqrt{n_i n_j} \times$$
$$\times \langle n_k - 1,\ n_l,\ n_i - 1,\ n_j \,|\, n_k,\ n_l - 1,\ n_i,\ n_j - 1 \rangle =$$
$$= \sum_{i,j} Q^{(1)}_{ij} \sqrt{n_i n_j}\ \ \delta_{(n_k - 1,\ n_l,\ n_i - 1,\ n_j),\ (n_k,\ n_l - 1,\ n_i,\ n_j - 1)}.$$

Из N^2 слагаемых последней суммы отлично от нуля только одно[1]), у которого $i = l$, $j = k$. Следова-

[1]) На первый взгляд величина

$$\delta_{(n_k - 1,\ n_l,\ n_l - 1,\ n_k),\ (n_k,\ n_l - 1,\ n_l,\ n_k - 1)}$$

должна быть равна нулю, так как формально «индексы» отличаются последовательностью, в которой расположены числа, образующие индекс при δ. Однако изменение порядка этих чисел означает лишь изменение порядка расположения множителей в формуле (51.1), что, очевидно, не изменяет самой функции ψ.

тельно,

$$\text{М. Э.} = \sqrt{n_l n_k}\, Q^{(1)}_{lk}. \qquad (51.40)$$

Этот результат совпадает с (51.22).

Теперь вычислим диагональный матричный элемент:

$$\text{Д. М. Э.} = \langle n_1, \ldots, n_i - 1, \ldots, n_j, \ldots$$
$$\ldots \Big| \sum_{i, j} Q^{(1)}_{ij} \hat{a}^+_i \hat{a}_j \Big| n_1, \ldots, n_i - 1, \ldots, n_j, \ldots \Big\rangle =$$
$$= \sum_{i, j} Q^{(1)}_{ij} \sqrt{n_i n_j} \langle n_1, \ldots, n_i - 1, \ldots$$
$$\ldots, n_j, \ldots | n_1, \ldots, n_i, \ldots, n_j - 1, \ldots \rangle =$$
$$= \sum_{i, j} Q^{(1)}_{ij} \sqrt{n_i n_j}\, \delta_{(n_i - 1,\, n_j),\, (n_i,\, n_j - 1)}.$$

В последней сумме отличны от нуля лишь те слагаемые, у которых $j = i$. Следовательно,

$$\text{Д. М. Э.} = \sum_i n_i Q^{(1)}_{ii},$$

что совпадает с (51.17).

Легко сообразить, что матричные элементы, соответствующие переходам двух и более частиц, равны нулю.

Итак, мы убедились, что матричные элементы оператора (51.38) совпадают с матричными элементами оператора (51.4). Следовательно, представление оператора $\hat{Q}_1$ в виде (51.38) является правомерным.

Приведем без доказательства выражение для оператора (51.5) в представлении чисел заполнения:

$$\hat{Q}_2 = \sum_{i, p, j, r} Q^{(2)}_{(ip),\,(jr)} \hat{a}^+_i \hat{a}^+_p \hat{a}_j \hat{a}_r, \qquad (51.41)$$

где

$$Q^{(2)}_{(ip),\,(jr)} = \left\langle \psi_{m_i}(\xi') \psi_{m_p}(\xi'') \right| \hat{Q}^{(2)} \psi_{m_j}(\xi') \psi_{m_r}(\xi'') \rangle \qquad (51.42)$$

(ξ' и ξ'' — две независимые переменные, $\hat{Q}^{(2)}$ действует на обе эти переменные).

Теперь мы можем выразить через операторы $\hat{a}^+_i$ и $\hat{a}_j$ гамильтониан системы из N одинаковых частиц. Если частицы не взаимодействуют друг с дру-

том, гамильтониан определяется выражением

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_k^2 + U(\xi_k) \right] = \sum_{k=1}^{N} \hat{H}_k^{(1)} \qquad (51.43)$$

(см. (46.1)). Здесь $U(\xi_k)$ — потенциальная энергия k-й частицы во внешнем стационарном поле. Этот оператор принадлежит к типу (51.4), причем

$$\hat{Q}_k^{(1)} = \hat{H}_k^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_k^2 + U(\xi_k). \qquad (51.44)$$

В соответствии с формулами (51.38) и (51.13) имеем

$$\hat{H} = \sum_{i,j} H_{ij}^{(1)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j, \qquad (51.45)$$

где

$$H_{ij}^{(1)} = \langle \psi_{m_i}(\xi) \,|\, \hat{H}^{(1)} \psi_{m_j}(\xi) \rangle.$$

Выражение (51.45) и есть гамильтониан системы невзаимодействующих частиц в представлении чисел заполнения.

Если взять в качестве функций $\psi_{m_k}(\xi_k)$ собственные функции оператора (51.44), т. е. функции, удовлетворяющие уравнениям

$$\hat{H}_k^{(1)} \psi_{m_k}(\xi_k) = E_{m_k} \psi_{m_k}(\xi_k),$$

то

$$H_{ij}^{(1)} = E_{m_j} \langle \psi_{m_i} \,|\, \psi_{m_j} \rangle = E_{m_j} \delta_{m_i,\, m_j}.$$

Подставив это значение в формулу (51.45), получим

$$\hat{H} = \sum_{i,j} E_{m_j} \delta_{m_i,\, m_j} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j = \sum_j E_{m_j} \hat{a}_j^+ \hat{a}_j.$$

Напомним, что E_{m_j} есть энергия состояния, в котором находится j-я частица, операторы $\hat{a}_j^+$ и $\hat{a}_j$ действуют на координаты ξ_j этой частицы. Приняв во внимание (51.26), можно написать, что

$$\hat{H} = \sum_j E_{m_j} n_j = E,$$

где E — полная энергия системы. Мы получили тривиальный результат: действие оператора $\hat{H}$ на свою собственную функцию сводится к умножению этой

функции на E. Если бы функции ψ_{m_k} мы выбрали иначе, такой результат не получился бы. Так, например, взяв в качестве ψ_{m_k} собственные функции оператора $-(\hbar^2/2m_0)\nabla_k^2$, т. е. функции, удовлетворяющие уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\psi_{m_k} = E'_{m_k}\psi_{m_k},$$

мы придем, как легко проверить, к следующему выражению для гамильтониана:

$$\hat{H} = \sum_j E'_{m_j}\hat{a}_j^+\hat{a}_j + \sum_{i,j}\langle\psi_{m_j}(\xi)|\,U(\xi)\,\psi_{m_i}(\xi)\rangle\,\hat{a}_i^+\hat{a}_j.$$

В случае системы частиц, между которыми существует попарное взаимодействие, гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \sum_k \hat{H}_k^{(1)} + \frac{1}{2}\sum_{k\neq l} U_{kl}^{(2)}(\xi_k,\ \xi_l) = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \qquad (51.46)$$

(см. (51.43)). Первое слагаемое принадлежит к виду (51.4), второе — к виду (51.5). Для первого слагаемого мы уже получили выражение (51.45). Для второго слагаемого, согласно формулам (51.41) и (51.42), будем иметь

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2}\sum_{i,p,j,r} U_{(ip),(jr)}^{(2)}\hat{a}_i^+\hat{a}_p^+\hat{a}_j\hat{a}_r, \qquad (51.47)$$

где

$$U_{(ip),(jr)}^{(2)} = \langle\psi_{m_i}(\xi')\,\psi_{m_p}(\xi'')|\ U^{(2)}\psi_{m_j}(\xi')\,\psi_{m_r}(\xi'')\rangle \qquad (51.48)$$

(написанное в (51.46) под знаком суммы условие $k\neq l$ учтено тем, что интегрирование при вычислении (51.48) производится по двум независимым переменным ξ' и ξ'').

Таким образом, в случае попарных взаимодействий гамильтониан представляет собой сумму выражений (51.45) и (51.47). Если мы захотим учесть энергию тройных взаимодействий, нужно добавить оператор $\hat{H}_3$, который будет представлен суммой произведений шести операторов $\hat{a}$, и т. д.

Полученные нами формулы можно представить в более компактном виде с помощью следующего фор-

мального приема. Введем операторы

$$\hat{\psi}(\xi) = \sum_j \psi_{m_j}(\xi)\hat{a}_j \quad \text{и} \quad \hat{\psi}^+(\xi) = \sum_i \psi^*_{m_i}(\xi)\hat{a}_i^+, \tag{51.49}$$

где переменные ξ рассматриваются как параметры. Подействуем оператором $\hat{\psi}(\xi)$ на некоторую функцию $\psi_{n_1, n_2, \ldots, n_s}$ (напомним, что сумма индексов: $n_1 + n_2 + \ldots + n_s = N$). В результате получим новую функцию, определяемую выражением

$$\sum_i \psi_{m_i}(\xi)\hat{a}_i\psi_{n_1, \ldots, n_i, \ldots, n_s} = \\ = \sum_i \psi_{m_i}(\xi)\sqrt{n_i}\,\psi_{n_1, \ldots, n_i-1, \ldots, n_s}.$$

Сумма индексов при ψ в каждом из слагаемых будет на единицу меньше, чем сумма индексов у исходной функции. Следовательно, новая функция описывает систему из $N-1$ частиц. Таким образом, оператор $\hat{\psi}(\xi)$ уменьшает полное число частиц в системе на единицу. Аналогично можно убедиться в том, что оператор $\hat{\psi}^+(\xi)$ увеличивает число частиц в системе на единицу.

Образуем выражение

$$\hat{Q}_1 = \int \hat{\psi}^+(\xi)\hat{Q}^{(1)}\hat{\psi}(\xi)\,d\xi \tag{51.50}$$

(подразумевается, что оператор $\hat{Q}^{(1)}$ действует на параметр ξ). Подставив в него выражение (51.49), получим

$$\hat{Q}_1 = \int \left\{\sum_i \psi^*_{m_i}(\xi)\hat{a}_i^+\right\}\hat{Q}^{(1)}\left\{\sum_j \psi_{m_j}(\xi)\hat{a}_j\right\}d\xi = \\ = \sum_{i,\,j} \hat{a}_i^+\hat{a}_j \int \psi^*_{m_i}(\xi)\hat{Q}^{(1)}\psi_{m_j}(\xi)\,d\xi = \\ = \sum_{i,\,j} \hat{a}_i^+\hat{a}_j \langle\psi_{m_i}|\hat{Q}^{(1)}\psi_{m_j}\rangle = \sum_{i,\,j} Q_{ij}^{(1)}\hat{a}_i^+\hat{a}_j.$$

Сравнение с (51.38) показывает, что выражение (51.50) эквивалентно оператору $\hat{Q}_1$ в представлении чисел заполнения.

Операторы $\hat{Q}_2$, $\hat{Q}_3$ и т. д. также можно выразить через операторы (51.49). Например,

$$\hat{Q}_2 = \frac{1}{2}\iint \hat{\psi}^+(\xi')\,\hat{\psi}^+(\xi'')\,\hat{Q}^{(2)}\hat{\psi}(\xi'')\,\hat{\psi}(\xi')\,d\xi'\,d\xi''. \qquad (51.51)$$

С помощью формул (51.50) и (51.51) можно написать выражение гамильтониана (51.46) в представлении вторичного квантования:

$$\hat{H} = \int \hat{\psi}^+(\xi)\,\hat{H}^{(1)}\hat{\psi}(\xi)\,d\xi + \\ + \frac{1}{2}\iint \hat{\psi}^+(\xi')\,\hat{\psi}^+(\xi'')\,U^{(2)}\hat{\psi}(\xi'')\,\hat{\psi}(\xi')\,d\xi'\,d\xi''. \qquad (51.52)$$

Чтобы понять происхождение термина «вторичное квантование», рассмотрим следующий пример. Пусть система из N попарно взаимодействующих бозонов находится в состоянии, при котором все частицы находятся в одинаковом одночастичном состоянии $\psi_m(\xi)$ (это значит, что в функции (51.1) все m_i одинаковы и равны m). Будем считать, что функции ψ_m нормированы следующим образом:

$$\langle\psi_m\,|\,\psi_m\rangle = N \qquad (51.53)$$

(в (51.1) предполагалось, что ψ_m нормированы на единицу!). Для определения коэффициента A в (51.1) приравняем единице квадрат пси-функции:

$$1 = A^2\langle\psi_m(\xi_1)\psi_m(\xi_2)\ldots\psi_m(\xi_N)\,|\,\psi_m(\xi_1)\psi_m(\xi_2)\ldots\psi_m(\xi_N)\rangle = \\ = A^2\langle\psi_m(\xi_1)\,|\,\psi_m(\xi_1)\rangle\langle\psi_m(\xi_2)\,|\,\psi_m(\xi_2)\rangle\ldots \\ \ldots\langle\psi_m(\xi_N)\,|\,\psi_m(\xi_N)\rangle = A^2N^N$$

(согласно (51.53) каждый из N множителей равен N). Отсюда $A = 1/\sqrt{N^N}$.

Гамильтониан системы определяется выражением (51.46). Найдем среднее значение энергии системы

$$\langle E\rangle = \langle\psi\,|\,\hat{H}\psi\rangle = \\ = \frac{1}{N^N}\Big\{\sum_i \big\langle\psi_m(\xi_1)\ldots\psi_m(\xi_i)\ldots\big|\,\hat{H}_i^{(1)}\psi_m(\xi_1)\ldots\psi_m(\xi_i)\ldots\big\rangle + \\ + \frac{1}{2}\sum_{i,\,j}\langle\psi_m(\xi_1)\ldots\psi_m(\xi_i)\ldots\psi_m(\xi_j)\ldots$$

$$\ldots | \boldsymbol{U}_{ij}(\xi_i,\ \xi_j)\,\psi_m(\xi_1)\ldots\psi_m(\xi_i)\ldots\psi_m(\xi_j)\ldots\rangle\Big\} =$$

$$= \frac{1}{N^N}\Big\{\sum_i \langle\psi_m(\xi_1)|\,\psi_m(\xi_1)\rangle\ldots\langle\psi_m(\xi_i)|\,\hat{H}_i^{(1)}\psi_m(\xi_i)\rangle\ldots +$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{i,\ j}\langle\psi_m(\xi_1)|\,\psi_m(\xi_1)\rangle\ldots$$

$$\ldots\langle\psi_m(\xi_i)\,\psi_m(\xi_j)|\,U_{ij}(\xi_i,\ \xi_j)\,\psi_m(\xi_i)\,\psi_m(\xi_j)\rangle\ldots\Big\} =$$

$$= \frac{1}{N^N}\Big\{\sum_i N^{N-1}\langle\psi_m(\xi_i)|\,\hat{H}_i^{(1)}\psi_m(\xi_i)\rangle +$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{i,\ j} N^{N-2}\langle\psi_m(\xi_i)\,\psi_m(\xi_j)|\,U_{ij}(\xi_i,\ \xi_j)\,\psi_m(\xi_i)\,\psi_m(\xi_j)\rangle\Big\}.$$

Все слагаемые суммы по i одинаковы, их всего N, аналогично все слагаемые двойной суммы по i и j также одинаковы, их всего N^2. Следовательно, мы приходим к выражению

$$\langle E\rangle = \langle\psi_m(\xi)|\,\hat{H}^{(1)}\psi_m(\xi)\rangle +$$

$$+ \frac{1}{2}\langle\psi_m(\xi_i)\,\psi_m(\xi_j)|\,U_{ij}(\xi_i,\ \xi_j)\,\psi_m(\xi_i)\,\psi_m(\xi_j)\rangle =$$

$$= \int\psi^*(\xi)\,\hat{H}^{(1)}\psi(\xi)\,d\xi +$$

$$+ \frac{1}{2}\iint\psi^*(\xi')\,\psi^*(\xi'')\,U(\xi',\ \xi'')\,\psi(\xi'')\,\psi(\xi')\,d\xi'\,d\xi'' \qquad (51.54)$$

(мы опустили за ненадобностью индекс m при ψ).

Выражения (51.52) и (51.54) по форме очень похожи друг на друга. Если в (51.54) заменить энергию ее оператором, функцию ψ — оператором $\hat{\psi}$, а функцию ψ^* — оператором $\hat{\psi}^+$, то это выражение перейдет в (51.52). Отсюда вытекает полезное правило отыскания гамильтониана в представлении вторичного квантования: надо написать выражение для средней энергии через пси-функцию отдельной частицы ψ (нормированную в соответствии с (51.53)), после чего осуществить замены:

$$\psi(\xi) \to \hat{\psi}(\xi),\quad \psi^*(\xi) \to \hat{\psi}^+(\xi),$$

где $\hat{\psi}(\xi)$ и $\hat{\psi}^+(\xi)$ определяются формулами (51.49).

Замена функции ψ оператором $\hat{\psi}$ лежит в основе термина «вторичное квантование». При обычном («первичном») квантовании операторами заменяются физические величины, при «вторичном» квантовании операторами заменяются пси-функции.

§ 52. Вторичное квантование в случае фермионов

В соответствии с (46.16) в случае фермионов функция (50.2) имеет вид

$$\psi_{n_1, n_2, \dots} = A \sum \varepsilon_{m_1, m_2, \dots, m_N} \psi_{m_1}(\xi_1) \psi_{m_2}(\xi_2) \dots \psi_{m_N}(\xi_N), \tag{52.1}$$

где

$$A = 1/\sqrt{N!}. \tag{52.2}$$

Сумма берется по всем перестановкам чисел m_1, m_2, ..., m_N. Среди этих чисел нет одинаковых, так как при равенстве хотя бы двух индексов символ $\varepsilon_{m_1, m_2, \dots, m_N}$ обращается в нуль (это означает, что в состоянии с данным m не может быть больше одной частицы). Знак ε зависит от числа беспорядков в перестановке индексов. При четном числе беспорядков $\varepsilon = +1$, при нечетном $\varepsilon = -1$. Напомним, что беспорядки отсутствуют в том случае, когда выполняются неравенства: $m_1 < m_2 < \dots < m_N$. Беспорядком называется тот факт, что большее число стоит впереди меньшего.

Числа заполнения могут иметь теперь только два значения: 0 и 1. Значения, большие 1, запрещены принципом Паули.

Найдем с помощью функций (52.1) вид матричных элементов оператора

$$\hat{Q}_1 = \sum_{k=1}^{N} \hat{Q}_k^{(1)} \tag{52.3}$$

(см. (51.4)). Как и в случае бозонов

$$(Q_1)_{\alpha\beta} = \sum_{k=1}^{N} (Q_k^{(1)})_{\alpha\beta} \tag{52.4}$$

(см. (51.6)). Поэтому вычислим сначала матричные элементы оператора $\hat{Q}_k^{(1)}$. Они равны

$$\langle n_1', n_2', \ldots | \hat{Q}_k^{(1)} | n_1, n_2, \ldots \rangle =$$
$$= A^2 \sum{}' \sum \varepsilon_{m_1', m_2', \ldots, m_N'} \varepsilon_{m_1, m_2, \ldots, m_N} \times$$
$$\times \left\langle \psi_{m_1'}(\xi_1) | \psi_{m_1}(\xi_1) \right\rangle \ldots \left\langle \psi_{m_k'}(\xi_k) | \hat{Q}_k^{(1)} \psi_{m_k}(\xi_k) \right\rangle \ldots$$
$$\ldots \left\langle \psi_{m_N'}(\xi_N) | \psi_{m_N}(\xi_N) \right\rangle =$$
$$= A^2 \sum{}' \sum \varepsilon_{m_1', m_2', \ldots, m_N'} \varepsilon_{m_1, m_2, \ldots, m_N} \delta_{m_1', m_1} \ldots$$
$$\ldots Q^{(1)}_{m_k', m_k} \ldots \delta_{m_N', m_N}, \quad (52.5)$$

где $Q^{(1)}_{m_k', m_k}$ определяется формулой (51.12). В данном случае коэффициент A' всегда равен коэффициенту A (см. (52.2)).

Полученное нами выражение отличается от (51.10) только наличием множителей ε. По тем же причинам, какие были выяснены в предыдущем параграфе при обсуждении формулы (51.10), матричные элементы (52.5) могут быть отличными от нуля только для переходов без изменения чисел заполнения (диагональные элементы) и для переходов, при которых изменяет свое состояние только одна частица. При этом одно из чисел заполнения, скажем n_k, уменьшается от 1 до 0, а другое, скажем n_l, увеличивается от 0 до 1.

Для диагональных элементов выражение (52.5) имеет вид

$$\text{Д. М. Э.} =$$
$$= A^2 \sum \left(\varepsilon_{m_1, m_2, \ldots, m_N}\right)^2 \delta_{m_1, m_1} \ldots Q^{(1)}_{m_k, m_k} \ldots \delta_{m_N, m_N}. \quad (52.6)$$

Поскольку при любой перестановке индексов $(\varepsilon \ldots)^2 = +1$, выражение (52.6) совпадает с (51.14). Следовательно, и окончательный результат будет таким же, т. е. диагональные матричные элементы

определяются формулой (см. (51.17))

$$\langle n_1, n_2, \ldots | \hat{Q}_1 | n_1, n_2, \ldots \rangle = \sum_i n_i Q_{ii}^{(1)} \quad (52.7)$$

(поскольку числа n_i теперь равны 1 либо 0, сумму можно распространить на все возможные одночастичные состояния).

Рассмотрим матричный элемент, отвечающий переходу одной из частиц из состояния m_k в состояние m_l. Для определенности будем считать, что $m_l > m_k$. При таком переходе n_k изменяет свое значение с 1 на 0, а n_l — с 0 на 1. Следовательно, матричный элемент имеет вид

$$\langle n_k = 0,\ n_l = 1 \,|\, \hat{Q}_k^{(1)} \,|\, n_k = 1,\ n_l = 0 \rangle =$$
$$= A^2 \sum \varepsilon_{m_1, \ldots, m_{k-1}, m_{k+1}, \ldots, m_{l-1}, m_l, m_{l+1}, \ldots} \times$$
$$\times \varepsilon_{m_1, \ldots, m_{k-1}, m_k, m_{k+1}, \ldots, m_{l-1}, m_{l+1}, \ldots} \delta_{m_1, m_1} \ldots \times$$
$$\times \langle \psi_{m_l}(\xi_k) \,|\, \hat{Q}_k^{(1)} \psi_{m_k}(\xi_k) \rangle \ldots \delta_{m_N, m_N}. \quad (52.8)$$

В функции, стоящей в (52.8) справа от оператора, есть множитель $\psi_{m_k}(\xi_k)$, но отсутствует множитель $\psi_{m_l}(\xi_k)$, в функции, стоящей слева от оператора, нет множителя $\psi_{m_k}(\xi_k)$, но зато есть множитель $\psi_{m_l}(\xi_k)$ (k-я частица переходит из состояния ψ_{m_k} в состояние ψ_{m_l}, в котором до того не было частицы).

Допустим, что в исходной перестановке индексов функции, стоящей справа от оператора, беспорядков нет, т. е.

$$m_1 < m_2 < \ldots < m_{k-1} < m_k < m_{k+1} < \ldots$$
$$\ldots < m_{l-1} < m_{l+1} < \ldots \quad (52.9)$$

Тогда в исходной перестановке индексов функции, стоящей слева от оператора,

$$m_1, m_2, \ldots, m_{k-1}, m_l, m_{k+1}, \ldots, m_{l-1}, m_{l+1}, \ldots \quad (52.10)$$

появятся беспорядки, вызванные тем, что $m_l > m_k$. Число m_l больше, чем $m_{k+1}, m_{k+2}, \ldots, m_{l-2}, m_{l-1}$. Следовательно, количество появившихся беспоряд-

ков равно числу индексов в перестановках, имеющих значения, большие m_k и меньшие m_l. Легко сообразить, что это число равно сумме чисел заполнения всех состояний от $(k+1)$-го до $(l-1)$-го включительно:

$$\nu = \sum_{s=k+1}^{l-1} n_s \tag{52.11}$$

(если какой-либо промежуточный индекс отсутствует, соответствующее число заполнения равно нулю).

Таким образом, если второй множитель $\varepsilon_{\ldots}$ в (52.8) равен $+1$, то первый множитель $\varepsilon_{\ldots}$ имеет значение $(-1)^\nu$, где ν определяется формулой (52.11). Отсюда следует, что произведение символов ε в (52.8) при любой перестановке аналогичных пар индексов имеет одинаковое значение, равное

$$(-1)^\nu = (-1)^{\sum\limits_{s=k+1}^{l-1} n_s}. \tag{52.12}$$

Число (52.12) можно записать в более удобном виде

$$(-1)^\nu = \prod_{s=k+1}^{l-1} (1-2n_s). \tag{52.13}$$

Действительно, те множители, для которых $n_s = 0$, равны $+1$, а те, для которых $n_s = 1$, равны -1, и следовательно, в выражении (52.13) будет столько же множителей, равных -1, сколько и в выражении (52.12).

Итак, произведение $\varepsilon_{\ldots}\varepsilon_{\ldots}$ в (52.8) для каждого из слагаемых имеет значение, равное (52.13). Вынеся этот множитель за знак суммы, получим

$$\langle n_k = 0,\ n_l = 1 \,|\, \hat{Q}_k^{(1)} \,|\, n_k = 1,\ n_l = 0 \rangle = \\ = A^2 \prod_{s=k+1}^{l-1} (1-2n_s) \sum \delta_{m_1, m_1} \delta_{m_2, m_2} \ldots Q_{lk}^{(1)} \ldots \delta_{m_N, m_N} \tag{52.14}$$

(ср. с (51.18)). Сумма берется по всем перестановкам пар индексов, среди которых теперь нет совпадающих. В перестановках не участвуют лишь индексы

при $Q^{(1)}$. Поэтому число переставляемых индексов равно $N-1$. Следовательно, сумма в (52.14) состоит из $(N-1)!$ одинаковых слагаемых, равных $Q^{(1)}_{lk}$. Отсюда, приняв во внимание значение (52.2) для A, заключаем, что

$$\langle n_k=0,\ n_l=1\,|\hat{Q}^{(1)}_k|\,n_k=1,\ n_l=0\rangle = \\ = \frac{1}{N!}\prod_{s=k+1}^{l-1}(1-2n_s)(N-1)!\,Q^{(1)}_{lk}. \qquad (52.15)$$

Напомним, что число $Q^{(1)}_{lk}$ не зависит от номера оператора $\hat{Q}^{(1)}_k$ и определяется лишь индексами начального и конечного состояний (см. (51.13)). Поэтому мы получим матричный элемент оператора (52.3), просто умножив (52.15) на N:

$$\langle n_k=0,\ n_l=1\,|\,\hat{Q}_1\,|\,n_k=1,\ n_l=0\rangle = \\ = \prod_{s=k+1}^{l-1}(1-2n_s)\,Q^{(1)}_{lk}. \qquad (52.16)$$

Мы предполагали, что $m_l > m_k$. Если $m_l < m_k$, то коэффициент в (52.16) нужно взять в виде $\prod\limits_{s=l+1}^{k-1}(1-2n_s)$.

Выясним, как следует определить операторы уничтожения и рождения в случае фермионов для того, чтобы оператор (52.3), будучи выражен через эти операторы, имел такой же вид, как и в случае бозонов, т. е. чтобы выполнялось равенство

$$\hat{Q}_1 = \sum_{i,\ j} Q^{(1)}_{ij}\hat{a}^+_i\hat{a}_j \qquad (52.17)$$

(см. (51.38)).

Поскольку $Q^{(1)}_{ij}$ суть просто числа, матричный элемент оператора (52.17) выглядит следующим образом:

$$\left\langle n_k=0,\ n_l=1\,\middle|\,\sum_{i,\ j} Q^{(1)}_{ij}\hat{a}^+_i\hat{a}_j\,\middle|\,n_k=1,\ n_l=0\right\rangle = \\ = \sum_{i,\ j} Q^{(1)}_{ij}\langle n_k=0,\ n_l=1\,|\,\hat{a}^+_i\hat{a}_j\,|\,n_k=1,\ n_l=0\rangle. \quad (52.18)$$

Полученное выражение совпадет с (52.14), если положить

$$\langle n_k=0,\ n_l=1\,|\,\hat a_i^+\hat a_j\,|\,n_k=1,\ n_l=0\rangle = \begin{cases} \prod\limits_{s=k+1}^{l-1}(1-2n_s) & \text{при } i=l,\ j=k \quad (l>k) \\ 0 & \text{при } i\neq l \text{ или } j\neq k. \end{cases} \tag{52.19}$$

Итак, операторы должны удовлетворять условию

$$\langle n_k=0,\ n_l=1\,|\,\hat a_l^+\hat a_k\,|\,n_k=1,\ n_l=0\rangle = \prod_{s=k+1}^{l-1}(1-2n_s). \tag{52.20}$$

Это условие будет выполнено, если определить операторы с помощью следующих соотношений:

$$\hat a_k\psi_{n_1,\,n_2,\,\ldots,\,n_k,\,\ldots} = \prod_{s=1}^{k-1}(1-2n_s)\,\psi_{n_1,\,n_2,\,\ldots,\,n_k-1,\,\ldots}, \tag{52.21}$$

$$\hat a_k^+\psi_{n_1,\,n_2,\,\ldots,\,n_k,\,\ldots} = \prod_{s=1}^{k-1}(1-2n_s)\,\psi_{n_1,\,n_2,\,\ldots,\,n_k+1,\,\ldots}, \tag{52.22}$$

где под n_s подразумеваются числа заполнения функции, на которую действует оператор. Действительно, применяя последовательно определяемые этими соотношениями операторы к функции ψ, у которой $n_k = 1$, $n_l = 0$, получим цепочку преобразований

$$\hat a_l^+\hat a_k\psi_{n_k=1,\,n_l=0} = \hat a_l^+\prod_{s=1}^{k-1}(1-2n_s)\,\psi_{n_k=0,\,n_l=0} = \prod_{s=1}^{k-1}(1-2n_s)\prod_{s=1}^{l-1}(1-2n_s)\,\psi_{n_k=0,\,n_l=1}. \tag{52.23}$$

Входящий во второе произведение $\prod\limits_s$ множитель с номером k равен $+1$, так как пси-функция, на которую действует оператор $\hat a_l^+$, отвечает состоянию с $n_k=0$. Поэтому правую часть соотношения (52.23)

можно преобразовать следующим образом:

$$\prod_{s=1}^{k-1}(1-2n_s)\prod_{s=1}^{l-1}(1-2n_s)=$$
$$=\prod_{s=1}^{k-1}(1-2n_s)^2\prod_{s=k+1}^{l-1}(1-2n_s)=\prod_{s=k+1}^{l-1}(1-2n_s)$$

(равный единице множитель $(1-2n_k)$ мы опустили). Подставив этот результат в (52.23), получим, что

$$\hat{a}_l^+\hat{a}_k\psi_{n_k=1,\,n_l=0}=\prod_{s=k+1}^{l-1}(1-2n_s)\,\psi_{n_k=0,\,n_l=1}. \tag{52.24}$$

Наконец, умножив обе части (52.24) скалярно на $\psi_{n_k=0,\,n_l=1}$, придем к выражению (52.20) (скалярное произведение нормированной функции на саму себя равно единице).

Найдем правила коммутации для операторов, определяемых соотношениями (52.21) и (52.22). Применим к функции $\psi_{n_k=1}$ последовательно операторы $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$:

$$\hat{a}_k^+\hat{a}_k\psi_{n_k=1}=\hat{a}_k^+\left\{\prod_{s=1}^{k-1}(1-2n_s)\,\psi_{n_k=0}\right\}=$$
$$=\prod_{s=1}^{k-1}(1-2n_s)\prod_{s=1}^{k-1}(1-2n_s)\,\psi_{n_k=1}=\psi_{n_k=1}. \tag{52.25}$$

Заметим, что действие оператора $\hat{a}_k$ на функцию $\psi_{n_k=0}$ дает нуль. Действительно, напишем в соответствии с (52.21) чисто формально следующее равенство:

$$\hat{a}_k\psi_{n_k=0}=\prod_{s=1}^{k-1}(1-2n_s)\,\psi_{n_k=-1}. \tag{52.26}$$

Но состояние с $n_k=-1$ быть не может. Нереализуемое состояние имеет $\psi\equiv 0$ (равенство пси-функции нулю означает отсутствие какого-либо состояния, см. с. 13). Значит, выражение, стоящее в (52.26) справа, равно нулю. Аналогично приходим к выводу, что $\hat{a}_k^+\psi_{n_k=1}$ также есть нуль (состояния с $n_k=2$ не существует). Из сказанного вытекает, что

$$\hat{a}_k\hat{a}_k^+\psi_{n_k=1}=0. \tag{52.27}$$

Соотношения (52.25) и (52.27) означают, что применительно к функции $\psi_{n_k=1}$

$$\hat{a}_k^+\hat{a}_k = 1, \quad \hat{a}_k\hat{a}_k^+ = 0. \tag{52.28}$$

Аналогичные выкладки дают, что применительно к функции $\psi_{n_k=0}$

$$\hat{a}_k^+\hat{a}_k = 0, \quad \hat{a}_k\hat{a}_k^+ = 1. \tag{52.29}$$

Первые из равенств в (52.28) и (52.29) дают право написать, что оператор

$$\hat{a}_k^+\hat{a}_k = n_k. \tag{52.30}$$

В самом деле, действие этого оператора на пси-функцию эквивалентно умножению на единицу в том случае, когда функция описывает состояние с $n_k = 1$, и дает нуль в том случае, когда функция описывает состояние с $n_k = 0$.

Равенства (52.28) и (52.29) удовлетворяют общему соотношению

$$\hat{a}_k\hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+\hat{a}_k = 1. \tag{52.31}$$

Сравнение полученного соотношения с (51.28) показывает, что правила коммутации операторов $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$ в случае бозонов и в случае фермионов оказываются различными. Это различие объясняется следующими причинами. В случае бозонов операторы, действующие на различные числа заполнения n_i, являются совершенно независимыми: каждый из них действует только на свое число заполнения, причем результат этого действия не зависит от значений остальных чисел заполнения. В случае же фермионов результат воздействия оператора $\hat{a}_i$ зависит не только от числа n_i, но и от чисел заполнения всех предыдущих состояний (от чисел n_s с $s < i$, см. (52.21)). Поэтому действие произвольно взятых операторов $\hat{a}_i$ и $\hat{a}_j$ нельзя рассматривать как независимое.

Легко убедиться в справедливости следующих соотношений:

$$\hat{a}_k\hat{a}_l^+ + \hat{a}_l^+\hat{a}_k = 0 \quad (k \neq l), \tag{52.32}$$

$$\left.\begin{aligned} &\hat{a}_k\hat{a}_l + \hat{a}_l\hat{a}_k = 0, &(52.33)\\ &\hat{a}_k^+\hat{a}_l^+ + \hat{a}_l^+\hat{a}_k^+ = 0 &(52.34)\end{aligned}\right\} \text{ для любых } k \text{ и } l$$

(ср. с (51.29)—(51.31)). Таким образом, операторы $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_l$ (равно как и $\hat{a}_k^+$ и $\hat{a}_l^+$) при $k \neq l$ оказываются антикоммутирующими (см. (10.21)), в то время как в случае бозонов они коммутируют между собой.

Соотношения (52.31) и (52.32) можно объединить вместе, написав, что

$$\hat{a}_k \hat{a}_l^+ + \hat{a}_l^+ \hat{a}_k = \delta_{kl} \qquad (52.35)$$

(ср. с (51.32)).

Убедимся в том, что при определении операторов $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$ с помощью соотношений (52.21) и (52.22) диагональные матричные элементы оператора $\hat{Q}_1$ также оказываются правильными. Изменив в (52.24) обозначения индексов, получим

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_j \psi_{n_j=1,\, n_i=0} = \prod_{s=j+1}^{i-1} (1 - 2n_s)\, \psi_{n_j=0,\, n_i=1}. \qquad (52.36)$$

Очевидно, что

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_j \psi_{n_j=0,\, n_i=0} = 0, \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_j \psi_{n_j=1,\, n_i=1} = 0,$$
$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_j \psi_{n_j=0,\, n_i=1} = 0. \qquad (52.37)$$

Напишем выражение диагонального матричного элемента оператора (52.17):

$$\text{Д. М. Э.} = \left\langle n_1,\, n_2,\, \ldots \left| \sum_{i,\, j} Q_{ij}^{(1)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j \right| n_1,\, n_2,\, \ldots \right\rangle =$$
$$= \sum_{i,\, j} Q_{ij}^{(1)} \langle n_1,\, n_2,\, \ldots | \hat{a}_i^+ \hat{a}_j | n_1,\, n_2,\, \ldots \rangle. \qquad (52.38)$$

В полученной сумме все слагаемые с $i \neq j$ равны нулю. Действительно, в тех случаях, когда имеет место одна из ситуаций (52.37), слагаемое обращается в нуль из-за равенства нулю второго сомножителя в скалярном произведении функций. В случае, когда имеет место (52.36), слагаемое будет пропорционально скалярному произведению функций с несовпадающими значениями n_j, которое вследствие ортогональности перемножаемых функций равно нулю. Итак, нужно сохранить только те слагаемые, у которых $j = i$. В результате (52.38) примет вид

$$\text{Д. М. Э.} = \sum_{i} Q_{ii}^{(1)} \langle n_1,\, n_2,\, \ldots | \hat{a}_i^+ \hat{a}_i | n_1,\, n_2,\, \ldots \rangle.$$

Наконец, приняв во внимание формулу (52.30), придем к выражению

$$\text{Д. М. Э.} = \sum_i Q_{ii}^{(1)} n_i \langle n_1, n_2, \ldots | n_1, n_2, \ldots \rangle = \sum_i n_i Q_{ii}^{(1)},$$

совпадающему с (52.17).

Итак, мы показали, что если в случае фермионов определить операторы $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$ с помощью соотношений (52.21) и (52.22), то для оператора $\hat{Q}_1$ получается в представлении чисел заполнения такое же выражение, как и в случае бозонов (см. (52.17) и (51.38)). Соответственно и все остальные формулы получаются такими же. Мы имеем в виду формулы (51.41), (51.44), (51.46)—(51.48). Остаются справедливыми также и формулы (51.50)—(51.52), выражающие операторы физических величин через операторы $\hat{\psi}(\xi)$ и $\hat{\psi}^+(\xi)$, определяемые равенствами (51.49).

Глава X

АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ

§ 53. Методы расчета атомных систем

Если релятивистские эффекты относительно малы (как это обычно имеет место), гамильтониан атомной системы можно записать в виде

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e_i e_k}{r_{ik}} + \hat{V}_{LS} \qquad (53.1)$$

(N — число электронов в атоме). Каждое слагаемое первой суммы представляет собой гамильтониан отдельно взятого электрона, движущегося в кулоновском поле неподвижного ядра; вторая сумма учитывает кулоновское взаимодействие между электронами; оператор $\hat{V}_{LS}$, который можно рассматривать как малое возмущение, учитывает взаимодействие между спинами электронов, а также взаимодействие между орбитальными и спиновыми магнитными моментами (спин-орбитальное взаимодействие).

Система входящих в состав атома электронов характеризуется орбитальным квантовым числом L (определяющим суммарный орбитальный момент атома) и спиновым квантовым числом S (определяющим результирующий спин атома). Сложение моментов (орбитальных и спиновых) отдельных электронов в результирующие моменты осуществляется по правилам, установленным в § 47. Без учета спин-орбитального взаимодействия энергия атома не зависит от ориентации в пространстве и взаимной ориентации суммарного орбитального и суммарного спинового моментов. Поэтому энергетические уровни атома оказываются $(2L+1)(2S+1)$-кратно вырожденными.

Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к зависимости энергии от взаимной ориентации орби-

тального и спинового моментов. Следовательно, под влиянием возмущения $\hat{V}_{LS}$ каждый из вырожденных уровней расщепляется на ряд тесно расположенных уровней, отличающихся значениями полного момента J. Всего таких значений будет $2S+1$ (при $S \leqslant L$), либо $2L+1$ (при $L \leqslant S$). Такое расщепление уровней называется *мультиплетным*, а совокупность получившихся уровней называется *тонкой структурой*.

Нерелятивистская теория простейшего, одноэлектронного атома была рассмотрена в § 24. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к тому, что каждый из найденных там уровней (кроме S-уровней) расщепляется на два близких подуровня, отвечающих $j = l \pm 1/2$. В дальнейших параграфах будет кратко рассмотрена теория многоэлектронных атомов, а также молекулы водорода. При этом мы не будем касаться ряда вопросов, достаточно подробно рассматриваемых в курсах общей физики (обозначения и систематика термов, электронные конфигурации, периодическая система Д. И. Менделеева).

Даже если отбросить в гамильтониане (53.1) слагаемое $\hat{V}_{LS}$, соответствующая задача не поддается точному решению. Поэтому в теории атома используется ряд приближенных методов: теория возмущений, вариационный метод, метод самосогласованного поля (метод Хартри — Фока), статистический метод Томаса — Ферми и др. Эти методы рассматриватриваются в последующих параграфах.

§ 54. Атом гелия

В простейшей теории двухэлектронного атома спин-орбитальным взаимодействием пренебрегают, а энергию кулоновского взаимодействия электронов рассматривают как возмущение. В этом случае гамильтониан можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_e,$$

где

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1}\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2}\right), \\ \hat{V}_e &= \frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned} \qquad (54.1)$$

(см. формулу (53.1)).

В нулевом приближении решается уравнение

$$\hat{H}_0\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}, \qquad (54.2)$$

аналогичное уравнению (46.1). Согласно полученным в § 46 результатам (см. (46.7))

$$\psi^{(0)} = \psi_1(\mathbf{r}_1)\,\psi_2(\mathbf{r}_2), \quad E^{(0)} = E_1 + E_2,$$

где $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ и E_i определяются уравнением

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \frac{2e^2}{r_i}\right)\psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i\psi_i(\mathbf{r}_i).$$

Решение такого уравнения было найдено в § 24. В соответствии с формулами (24.23) и (24.27) (мы полагаем $Z = 2$)

$$E^{(0)} = -\frac{\alpha}{n_1^2} - \frac{\alpha}{n_2^2} \qquad (54.3)$$

($\alpha = 2m_e e^4/\hbar^2 = 2e^2/r_0$; r_0 — боровский радиус).

$$\psi^{(0)} = \psi_{n_1,\,l_1,\,m_1}(1)\,\psi_{n_2,\,l_2,\,m_2}(2). \qquad (54.4)$$

Наименьшее значение энергии (т. е. энергия основного состояния) получается при $n_1 = n_2 = 1$. Оно равно

$$E_0^{(0)} = -2\alpha = -4m_e e^4/\hbar^2 = -4e^2/r_0. \qquad (54.5)$$

Оба электрона при этом находятся в состоянии $1s$ ($n = 1$, $l = 0$). Согласно принципу Паули спины электронов должны в этом случае иметь противоположные знаки, так что суммарный спин равен нулю. Следовательно, основное состояние атома гелия является парасостоянием (см. начало § 48). Суммарный орбитальный момент также равен нулю. Таким образом, терм[1]) основного состояния нужно записать в виде $^1S_0$.

[1]) Напомним, что терм атома записывается символически в виде $^{2S+1}$«L»$_J$, где S — квантовое число суммарного спина, J — квантовое число полного углового момента (получающегося при сложении орбитального и спинового моментов), «L» — буквенное обозначение квантового числа суммарного орбитального момента (значение $L = 0$ обозначается буквой S, $L = 1$ — буквой P, $L = 2$ — буквой D и т. д.).

Поправка первого приближения к энергии (54.5) вычисляется по формуле

$$\Delta E_0^{(1)} = \int \psi_{1,0,0}^2(1)\,\psi_{1,0,0}^2(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,dV_1 dV_2 \qquad (54.6)$$

(ср. с (49.1), функция $\psi_{1,0,0}$ вещественна). Выражение (54.6) есть не что иное, как средняя энергия электростатического взаимодействия электронов, которая в § 49 была обозначена буквой Q (см. (49.5)).

Выражение для $\psi_{1,0,0}$ получим, положив в первой из формул (24.33) $Z=2$. Подстановка этого выражения в (54.6) дает

$$\Delta E_0^{(1)} = Q = \left(\frac{2}{r_0}\right)^6 \frac{1}{\pi^2} \int e^{-4(r_1+r_2)/r_0}\,\frac{e^2}{r_{12}}\,dV_1 dV_2.$$

Вычисления, которых мы не приводим, дают значение

$$Q = 5e^2/4r_0$$

(заметим, что $Q>0$). Таким образом, для энергии основного состояния атома гелия получается в первом приближении теории возмущений выражение

$$E_0^{(1)} = E_0^{(0)} + Q = -\left(4e^2/r_0\right) + \left(5e^2/4r_0\right) = -\left(11e^2/4r_0\right). \qquad (54.7)$$

Энергия ионизации атома гелия равна разности энергии основного состояния однозарядного иона гелия $(-2e^2/r_0)$ и энергии (54.7):

$$E_{\text{иониз}} = -\frac{2e^2}{r_0} + \frac{11}{4}\frac{e^2}{r_0} = \frac{3}{4}\frac{e^2}{r_0} = 0{,}75 \text{ ат. ед.}$$

Экспериментальное значение энергии ионизации равно 0,90 ат. ед. Столь большое расхождение указывает на то, что возмущение (54.1) не является достаточно малым для строгой применимости теории возмущений.

Перейдем к рассмотрению первого возбужденного состояния атома гелия. Этому состоянию соответствует электронная конфигурация $1s2s$ ($n_1=1$, $l_1=0$, $n_2=2$, $l_2=0$). Принцип Паули теперь не запрещает спинам электронов быть параллельными, так что возможны как парасостояние ($S=0$, терм $^1S_0$), так и ортосостояние ($S=1$, терм $^3S_1$).

Невозмущенное уравнение (54.2) имеет два решения:

$$\psi_1 = \psi_{1,0,0}(1)\,\psi_{2,0,0}(2) \quad \text{и} \quad \psi_2 = \psi_{2,0,0}(1)\,\psi_{1,0,0}(2), \tag{54.8}$$

отличающиеся перестановкой электронов (цифрами 1 и 2 обозначены совокупности пространственных координат первого и второго электронов). Оба решения отвечают одной и той же энергии $E = E_1 + E_2$. Следовательно, имеет место так называемое *обменное вырождение*, которое удваивает число состояний. В результате парасостояние ($S = 0$, $\sigma = 0$) и каждое из трех ортосостояний ($S = 1$, $\sigma = 1, 0, -1$) оказываются двукратно вырожденными. Поэтому для вычисления энергии возбужденных состояний атома гелия надо воспользоваться теорией, изложенной в § 31.

В случае двукратного вырождения секулярное уравнение (31.10) имеет вид

$$\begin{vmatrix} V_{11} - \Delta E^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - \Delta E^{(1)} \end{vmatrix} = 0,$$

где (для краткости запятые между цифрами в нижних индексах не пишем)

$$V_{11} = \int \psi^*_{100}(1)\,\psi^*_{200}(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\psi_{100}(1)\,\psi_{200}(2)\,dV_1 dV_2,$$

$$V_{12} = \int \psi^*_{100}(1)\,\psi^*_{200}(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\psi_{200}(1)\,\psi_{100}(2)\,dV_1 dV_2,$$

$$V_{21} = \int \psi^*_{200}(1)\,\psi^*_{100}(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\psi_{100}(1)\,\psi_{200}(2)\,dV_1 dV_2,$$

$$V_{22} = \int \psi^*_{200}(1)\,\psi^*_{100}(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\psi_{200}(1)\,\psi_{100}(2)\,dV_1 dV_2.$$

Выражения для V_{11} и V_{22} отличаются лишь обозначениями переменных интегрирования. То же самое относится к V_{12} и V_{21}. Следовательно, $V_{11} = V_{22}$ и $V_{12} = V_{21}$. Кроме того, сравнение с формулами (49.5) и (49.6) дает, что $V_{11} = V_{22} = Q$, $V_{12} = V_{21} = A$.

Таким образом, секулярное уравнение принимает вид

$$\begin{vmatrix} Q - \Delta E^{(1)} & A \\ A & Q - \Delta E^{(1)} \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрыв определитель, получим: $[Q - \Delta E^{(1)}]^2 = A^2$, откуда $Q - \Delta E^{(1)} = \pm A$. Соответственно для $\Delta E^{(1)}$ получаются значения

$$\Delta E_1^{(1)} = Q + A, \quad \Delta E_2^{(1)} = Q - A,$$

где Q — кулоновский интеграл (49.5), A — обменный интеграл (49.6). Знак плюс относится к парасостоянию ($S = 0$), знак минус — к ортосостоянию ($S = 1$).

Согласно (24.33) для $Z = 2$

$$\psi_{100} = \left(\frac{2}{r_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-2r/r_0},$$

$$\psi_{200} = \left(\frac{2}{r_0}\right)^{3/2} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-r/r_0}(2 - r/r_0).$$

Подставив эти функции в формулы (49.5) и (49.6) вместо ψ_{m_1} и ψ_{m_2}, можно вычислить величины Q и A. Обе они оказываются положительными. Следовательно, в первом приближении теории возмущений энергия парасостояния

$$E_{\text{пара}}^{(1)} = -\frac{5}{2}\frac{e^2}{r_0} + Q + A$$

оказывается на $2A$ больше, чем энергия ортосостояния

$$E_{\text{орто}}^{(1)} = -\frac{5}{2}\frac{e^2}{r_0} + Q - A.$$

Аналогичный результат получается и для других возбужденных состояний.

Напишем полные пси-функции возбужденных пара- и ортосостояний:

$$\psi_{\text{пара}} = \psi_s(1,\ 2)\,\varphi_{0,\,0}(1,\ 2),$$

где первый множитель определяется формулой (49.2), а второй — формулой (48.20),

$$\psi_{\text{орто}1} = \psi_a(1,\ 2)\,\varphi_{11}(1,\ 2),$$
$$\psi_{\text{орто}2} = \psi_a(1,\ 2)\,\varphi_{10}(1,\ 2),$$
$$\psi_{\text{орто}3} = \psi_a(1,\ 2)\,\varphi_{1,\,-1}(1,\ 2),$$

где первый множитель определяется формулой (49.3), а φ_{11}, φ_{10} и $\varphi_{1,-1}$ — формулами (48.17)—(48.19).

Из сказанного следует, что энергетические уровни атома гелия подразделяются на две системы: уровни парасостояний, которые являются синглетными, и

уровни ортосостояний, которые являются триплетными. В приближении, не учитывающем спин-орбитального взаимодействия, переходы с испусканием и поглощением света между синглетными и триплетными состояниями оказываются запрещенными. Следовательно, в этом приближении синглетные и триплетные состояния атома гелия являются независимыми. Поэтому самое низкое триплетное состояние метастабильно. Оказавшийся в таком состоянии атом гелия будет находиться в нем очень долгое время (около двух часов). Таким образом, атомы гелия, находящиеся в синглетных и триплетных состояниях, можно рассматривать как два разных типа атомов, называемых *парагелием* и *ортогелием.*

Атомы парагелия не имеют магнитного момента и образуют диамагнитный газ. Атомы ортогелия обладают магнитным моментом и образуют парамагнитный газ. Спектральные линии атомов парагелия одиночные. Линии ортогелия состоят из трех близких линий (триплетов). Это обусловлено тем, что в состояниях, отвечающих электронной конфигурации $1s2p$ и в других состояниях с $L \neq 0$ вследствие спин-орбитального взаимодействия снимается вырождение уровней, отвечающих ортосостояниям.

§ 55. Вариационный метод

Вариационный метод позволяет, не прибегая к теории возмущений, получить приближенные значения энергии и пси-функций основного и первых возбужденных состояний квантовых систем. Метод основывается на ряде неравенств, первое из которых имеет вид

$$E_0 \leqslant \langle \psi | \hat{H} \psi \rangle, \qquad (55.1)$$

где E_0 — энергия основного состояния, $\hat{H}$ — гамильтониан системы, ψ — произвольная функция, удовлетворяющая условию нормировки

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1. \qquad (55.2)$$

Для доказательства соотношения (55.1) разложим ψ по собственным функциям ψ_m оператора $\hat{H}$:

$$\psi = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \psi_m, \quad \text{где} \quad \sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 = 1. \qquad (55.3)$$

Подстановка этого разложения в сомножитель, стоящий справа в (55.1), дает

$$\langle\psi\,|\,\hat{H}\psi\rangle = \sum_{m,\,n=0}^{\infty} a_m^* a_n \langle\psi_m\,|\,\hat{H}\psi_n\rangle =$$
$$= \sum_{m,\,n=0}^{\infty} a_m^* a_n E_n \langle\psi_m\,|\,\psi_n\rangle = \sum_{m,\,n=0}^{\infty} a_m^* a_n E_n \delta_{mn} =$$
$$= \sum_{m=0}^{\infty} |\,a_m\,|^2 E_m \geqslant E_0 \sum_{m=0}^{\infty} |\,a_m\,|^2 = E_0,$$

что совпадает с (55.1). Знак равенства может получиться в том случае, когда из всех слагаемых суммы $\sum |\,a_m\,|^2 E_m$ отличным от нуля окажется только слагаемое, отвечающее $m=0$. Это будет иметь место, если в качестве ψ в (55.1) взять ψ_0.

Таким образом, вычисление энергии E_0 основного состояния системы сводится к вычислению минимума выражения $\mathcal{I}_0 = \langle\psi\,|\,\hat{H}\psi\rangle$ путем варьирования нормированной функции ψ:

$$E_0 = \min \mathcal{I}_0 = \min \langle\psi\,|\,\hat{H}\psi\rangle \quad (\langle\psi\,|\,\psi\rangle = 1). \qquad (55.4)$$

Практически вычисление E_0 сводится к выбору на основании физических соображений или опытных данных пробной функции $\psi_{0\,\text{пр}}(x, y, z, \alpha, \beta, \ldots)$, содержащей некоторое число неизвестных параметров α, β, ... и удовлетворяющей условию (55.2). Вычисление произведения

$$\mathcal{I}_0 = \langle\psi_{0\,\text{пр}}(x,\ y,\ z,\ \alpha,\ \beta,\ \ldots)\,|\,\hat{H}\psi_{0\,\text{пр}}(x,\ y,\ z,\ \alpha,\ \beta,\ \ldots)\rangle \qquad (55.5)$$

приводит к функции $\mathcal{I}_0(\alpha, \beta, \ldots)$, зависящей от параметров α, β, ... Затем находится минимум этой функции путем решения системы уравнений

$$\frac{\partial \mathcal{I}_0}{\partial \alpha} = \frac{\partial \mathcal{I}_0}{\partial \beta} = \ldots = 0,$$

в результате чего получаются значения α_0, β_0, ... При удачном выборе пробной функции значение $\mathcal{I}_0(\alpha_0, \beta_0, \ldots)$ оказывается близким к истинному значению E_0 даже при малом числе использованных параметров (один, два). Приближенным выражением пси-функции основного состояния будет

$$\psi_{0\,\text{пр}}(x,\ y,\ z,\ \alpha_0,\ \beta_0,\ \ldots). \qquad (55.6)$$

Чтобы получить приближенное значение энергии и пси-функции первого возбужденного уровня, будем исходить из соотношения

$$E_1 \leqslant \langle\psi|\,\hat{H}\psi\rangle, \tag{55.7}$$

где E_1 — энергия первого возбужденного состояния, ψ — произвольная функция, удовлетворяющая условиям

$$\langle\psi|\,\psi\rangle = 1, \quad \langle\psi_0|\,\psi\rangle = 0 \tag{55.8}$$

(ψ_0 — пси-функция основного состояния). Для доказательства соотношения (55.7) разложим функцию ψ по собственным функциям ψ_m оператора $\hat{H}$:

$$\psi = \sum_{m=1}^{\infty} b_m\psi_m, \quad \text{где} \quad \sum_{m=1}^{\infty} |\,b_m\,|^2 = 1. \tag{55.9}$$

В отличие от (55.3), слагаемое с $m=0$ в этих суммах отсутствует. Это вызвано тем, что в силу условия $\langle\psi_0|\,\psi\rangle = 0$ коэффициент $b_0 = 0$. Подстановка разложения (55.9) в сомножитель, стоящий справа в (55.7), дает

$$\langle\psi|\,\hat{H}\psi\rangle = \sum_{m,\,n=1}^{\infty} b_m^* b_n \langle\psi_m\,|\,\hat{H}\psi_n\rangle = \\ = \sum_{m=1}^{\infty} |\,b_m\,|^2 E_m \geqslant E_1 \sum_{m=1}^{\infty} |\,b_m\,|^2 = E_1,$$

что совпадает с (55.7).

Основываясь на формуле (55.7), берут пробную функцию $\psi_{1\,\text{пр}}(x, y, z, \gamma, \delta, \ldots)$, удовлетворяющую условиям (55.8) (при этом в качестве ψ_0 используют функцию (55.6). Вычислив $\mathcal{I}_1(\gamma, \delta, \ldots)$, находят минимум этого выражения (получающийся при значениях параметров γ_0, δ_0, ...). Далее полагают $E_1 \approx \approx \mathcal{I}_1(\gamma_0, \delta_0, \ldots)$, $\psi_1 \approx \psi_{1\,\text{пр}}(x, y, z, \gamma_0, \delta_0, \ldots)$.

Второй возбужденный уровень определяется как минимум выражения $\langle\psi_{2\,\text{пр}}|\,\hat{H}\psi_{2\text{пр}}\rangle$, где на $\psi_{2\,\text{пр}}$ накладываются условия

$$\langle\psi_{2\,\text{пр}}\,|\,\psi_{2\,\text{пр}}\rangle = 1, \quad \langle\psi_0\,|\,\psi_{2\,\text{пр}}\rangle = 0, \quad \langle\psi_1\,|\,\psi_{2\,\text{пр}}\rangle = 0$$

и т. д.

К числу недостатков вариационного метода относится то обстоятельство, что погрешность даваемых им результатов остается неопределенной.

Изложенный выше способ расчета называется *прямым вариационным методом* или *методом Ритца*. Проиллюстрируем этот метод, применив его для вычисления энергии основного состояния гармонического осциллятора. В этом случае

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m_0\omega^2 x^2}{2}. \qquad (55.10)$$

В качестве пробной возьмем простейшую функцию, обращающуюся в нуль при $x \to \pm\infty$. Такая функция имеет вид

$$\psi(x, \alpha) = Ae^{-\alpha x^2/2} \qquad (55.11)$$

($^1/_2$ в показателе экспоненты введена для удобства). Ее скалярный квадрат равен

$$\langle\psi \mid \psi\rangle = A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\, dx = A^2\sqrt{\pi/\alpha}$$

(пуассоновский интеграл). Следовательно, условие (55.2) будет удовлетворено, если положить $A = (\alpha/\pi)^{1/4}$.

Вычислим выражение (55.5):

$$\mathcal{E}(\alpha) = \langle\psi_{\text{пр}} \mid \hat{H}\psi_{\text{пр}}\rangle =$$

$$= (\alpha/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2/2}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m_0\omega^2 x^2}{2}\right) e^{-\alpha x^2/2}\, dx =$$

$$= \frac{\hbar^2\alpha}{4m_0} + \frac{m_0\omega^2}{4\alpha}. \qquad (55.12)$$

Продифференцируем это выражение по α и приравняем производную нулю:

$$\frac{\hbar^2}{4m_0} - \frac{m_0\omega^2}{4\alpha^2} = 0.$$

Отсюда $\alpha_0 = m_0\omega/\hbar$. Подстановка этого значения в (55.11) и (55.12) дает

$$E_0 = \mathcal{E}(\alpha_0) = \hbar\omega/2, \quad \psi_0(x) = (m_0\omega/\pi\hbar)^{1/4} e^{-m_0\omega x^2/2\hbar}.$$

Сравнение с (25.9) и (25.15) показывает, что пробная функция была выбрана настолько удачно, что вариационный метод дал точные значения энергии и пси-функции основного состояния.

Кроме изложенного выше прямого вариационного метода, при котором варьируются параметры пробной функции, существует более общий вариационный метод, при котором варьируется сам вид пси-функции. Такой более общий метод эквивалентен решению уравнения Шредингера. Действительно, условие минимума величины $\langle\psi|\hat{H}\psi\rangle$ сводится к равенству

$$\langle\delta\psi|\hat{H}\psi\rangle+\langle\psi|\hat{H}\delta\psi\rangle=0. \qquad (55.13)$$

Представим функцию ψ в виде $\psi=\psi_1+i\psi_2$. Тогда $\psi^*=\psi_1-i\psi_2$, $\delta\psi=\delta\psi_1+i\delta\psi_2$, $\delta\psi^*=\delta\psi_1-i\delta\psi_2$ и, следовательно, $(\delta\psi)^*=\delta\psi^*$.

Воспользовавшись эрмитовостью оператора $\hat{H}$, преобразуем второе слагаемое формулы (55.13) следующим образом:

$$\langle\psi|\hat{H}\delta\psi\rangle=\langle\hat{H}\psi|\delta\psi\rangle=\langle\delta\psi|\hat{H}\psi\rangle^*=\langle\delta\psi^*|\hat{H}^*\psi^*\rangle.$$

В результате (55.13) переходит в

$$\langle\delta\psi|\hat{H}\psi\rangle+\langle\delta\psi^*|\hat{H}^*\psi^*\rangle=0. \qquad (55.14)$$

Из дополнительного условия $\langle\psi|\psi\rangle=1$ вытекает, что

$$\langle\delta\psi|\psi\rangle+\langle\psi|\delta\psi\rangle=\langle\delta\psi|\psi\rangle+\langle\delta\psi^*|\psi^*\rangle=0. \qquad (55.15)$$

По правилам нахождения условного экстремума нужно сложить соотношения (55.14) и (55.15), умножив последнее на неопределенный множитель Лагранжа, который мы обозначим $-E$. Таким образом, условием минимума выражения $\langle\psi|\hat{H}\psi\rangle$ при дополнительном условии, что $\langle\psi|\psi\rangle=1$, является равенство

$$\langle\delta\psi|\hat{H}\psi\rangle+\langle\delta\psi^*|\hat{H}^*\psi^*\rangle-E\left(\langle\delta\psi|\psi\rangle+\langle\delta\psi^*|\psi^*\rangle\right)=0.$$

Воспользовавшись дистрибутивностью скалярного произведения функций, перепишем полученное равенство так:

$$\langle\delta\psi|(\hat{H}\psi-E\psi)\rangle+\langle\delta\psi^*|(\hat{H}^*\psi^*-E\psi^*)\rangle=0.$$

Подставив $\delta\psi=\delta\psi_1+i\delta\psi_2$, $\delta\psi^*=\delta\psi_1-i\delta\psi_2$, после несложных преобразований получим

$$\langle\delta\psi_1|[(\hat{H}\psi-E\psi)+(\hat{H}^*\psi^*-E\psi^*)]\rangle+$$
$$+i\langle\delta\psi_2|[(\hat{H}\psi-E\psi)-(\hat{H}^*\psi^*-E\psi^*)]\rangle=0. \qquad (55.16)$$

Вещественную и мнимую части функции ψ можно варьировать независимо друг от друга. Поэтому равенство (55.16) должно выполняться при произвольных и независимых вариациях $\delta\psi_1$ и $\delta\psi_2$. Это возможно лишь при выполнении двух равенств:

$$(\hat{H}\psi - E\psi) + (\hat{H}^*\psi^* - E\psi^*) = 0,$$
$$(\hat{H}\psi - E\psi) - (\hat{H}^*\psi^* - E\psi^*) = 0.$$

Складывая эти два равенства, мы приходим к уравнению Шредингера: $\hat{H}\psi = E\psi$. Вычитая их друг из друга, получаем уравнение, комплексно сопряженное с уравнением Шредингера.

Итак, вариационный метод, при котором варьируются не параметры, а сам вид функции ψ, действительно эквивалентен решению уравнения Шредингера.

Описанным способом получаются $E = E_0$ и $\psi = \psi_0$ основного состояния рассматриваемой системы. Чтобы получить следующие стационарные состояния, нужно осуществить варьирование, наложив на ψ дополнительное условие: $\langle\psi_0|\psi\rangle = 0$, где ψ_0 — найденная выше функция, затем — дополнительное условие: $\langle\psi_1|\psi\rangle = 0$ и т. д.

В заключение отметим, что уравнение Шредингера получается из равенства нулю вариации выражения $\mathcal{J} = \langle\psi|\hat{H}\psi\rangle$ и в том случае, если считать функции ψ и ψ^* формально независимыми и варьировать только одну из них, скажем, ψ^*. Чтобы показать это, напишем $\mathcal{J}$ в виде

$$\mathcal{J} = \int \psi^*\hat{H}\psi\, dV \quad \left(\int \psi^*\psi\, dV = 1\right).$$

Проварьировав ψ^*, напишем условие экстремума

$$\int \delta\psi^*\hat{H}\psi\, dV - E\int \delta\psi^*\psi\, dV = \int \delta\psi^*(\hat{H}\psi - E\psi)\, dV = 0 \tag{55.17}$$

($-E$ — множитель Лагранжа). Ввиду произвольности $\delta\psi^*$ должно иметь место равенство $\hat{H}\psi - E\psi = 0$.

§ 56. Метод самосогласованного поля

Идея разработанного Хартри и Фоком метода расчета атомных систем заключается в том, что каждый электрон атома рассматривается как движущийся

в «самосогласованном» поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами. Электроны считаются движущимися независимо друг от друга в том смысле, что каждый из них описывается своей пси-функцией $\psi_k(\mathbf{r}_k)$, удовлетворяющей уравнению [1])

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_k^2-\frac{Ze^2}{r_k}+{\sum_j}'\int|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2\frac{e^2}{r_{jk}}dV_j\right]\psi_k(\mathbf{r}_k)=$$
$$=E_k\psi_k(\mathbf{r}_k)\quad(k=1,\ 2,\ \ldots,\ Z).\quad(56.1)$$

Сумма, входящая в гамильтониан, представляет собой среднюю энергию взаимодействия k-го электрона со всеми остальными электронами, находящимися в состояниях $\psi_j(\mathbf{r}_j)$. Взаимодействие спинов и спин-орбитальное взаимодействие уравнением (56.1) не учитывается.

Уравнение (56.1) может быть получено с помощью вариационного метода. Для этого возьмем пробную функцию в виде

$$\psi_{\text{пр}}(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2,\ \ldots,\ \mathbf{r}_Z)=\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\ \ldots\ \psi_Z(\mathbf{r}_Z).\quad(56.2)$$

В пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}=\sum_k\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_k^2-\frac{Ze^2}{r_k}\right)+\frac{1}{2}{\sum_{j,k}}'\frac{e^2}{r_{jk}}=$$
$$=\sum_k\hat{H}_k+\frac{1}{2}{\sum_{j,k}}'\hat{H}_{jk}.\quad(56.3)$$

Подстановка (56.2) и (56.3) в (55.5) дает

$$\mathcal{I}=\int\psi_1^*(\mathbf{r}_1)\ \ldots\ \psi_Z^*(\mathbf{r}_Z)\left[\sum_k\hat{H}_k+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2}{\sum_{j,k}}'\hat{H}_{jk}\right]\psi_1(\mathbf{r}_1)\ \ldots\ \psi_Z(\mathbf{r}_Z)\,dV_1\ \ldots\ dV_Z=$$
$$=\sum_k\int\psi_1^*\psi_1\,dV_1\ \ldots\int\psi_k^*\hat{H}_k\psi_k\,dV_k\ \ldots\int\psi_z^*\psi_z\,dV_z+$$

---

[1]) Здесь и во всех последующих суммах штрих означает, что значения $j=k$ исключаются.

$$+\frac{1}{2}\sum_{j,k}{}' \int \psi_1^*\psi_1\,dV_1 \ldots \int \psi_j^*\psi_k^*\hat{H}_{jk}\psi_j\psi_k\,dV_j\,dV_k \ldots$$

$$\ldots \int \psi_Z^*\psi_Z\,dV_Z = \sum_k \int \psi_k^*\hat{H}_k\psi_k\,dV_k +$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{j,k}{}' \int \psi_j^*\psi_k^*\hat{H}_{jk}\psi_j\psi_k\,dV_j\,dV_k. \quad (56.4)$$

Найдем вариацию выражения (56.4) при условии, что варьируется только $\psi_{\text{пр}}^*$ (см. (55.17)):

$$\delta\mathcal{I} = \sum_k \int \delta\psi_k^*\hat{H}_k\psi_k\,dV_k +$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{j,k}{}' \left[\int \delta\psi_j^*\psi_k^*\hat{H}_{jk}\psi_j\psi_k\,dV_j\,dV_k + \right.$$

$$\left. + \int \psi_j^*\delta\psi_k^*\hat{H}_{jk}\psi_j\psi_k\,dV_j\,dV_k\right].$$

Поменяв местами в первом интеграле в квадратных скобках немые индексы j и k и учтя, что $\hat{H}_{kj} = \hat{H}_{jk}$ (см. (56.3)), получим выражение, совпадающее со вторым слагаемым. Следовательно,

$$\delta\mathcal{I} = \sum_k \delta\psi_k^*\hat{H}_k\psi_k\,dV_k + \sum_{j,k}{}' \int \delta\psi_k^*\psi_j^*\hat{H}_{jk}\psi_j\psi_k\,dV_j\,dV_k =$$

$$= \sum_k \int \delta\psi_k^* \left[\hat{H}_k + \sum_j{}' \int \psi_j^*\hat{H}_{jk}\psi_j\,dV_j\right]\psi_k\,dV_k. \quad (56.5)$$

Каждая из ψ_k удовлетворяет условию: $\int \psi_k^*\psi_k\,dV_k = 1$. Проварьировав ψ_k^*, получим

$$\int \delta\psi_k^*\psi_k\,dV_k = 0 \quad (k = 1,\ 2,\ \ldots,\ Z). \quad (56.6)$$

Чтобы найти экстремум, умножим каждое из выражений (56.6) на свой неопределенный множитель Лагранжа $-E_k$ и сложив все произведения с вариацией (56.5), приравняем получившееся выражение нулю.

В результате получим

$$\sum_k \int \delta\psi_k^* \left[\hat{H}_k + \sum_j{}' \int \psi_j^* \hat{H}_{jk} \psi_j \, dV_j - E_k\right] \psi_k \, dV_k = 0. \tag{56.7}$$

Вариации $\delta\psi_k^*$ независимы друг от друга. Поэтому равенство (56.7) будет выполняться только при условии, что

$$\left[\hat{H}_k + \sum_j{}' \int \psi_j^* \hat{H}_{jk} \psi_j \, dV_j\right] \psi_k = E_k \psi_k \quad (k = 1, 2, \ldots, Z). \tag{56.8}$$

Подставив сюда $\hat{H}_{jk} = e^2/r_{jk}$, придем к системе уравнений (56.1).

Выражение (56.8) представляет собой систему Z нелинейных интегро-дифференциальных уравнений, с помощью которых в принципе можно найти Z функций $\psi_k(\mathbf{r}_k)$. Непосредственное решение этих уравнений невозможно, в связи с чем приходится применять метод последовательных приближений.

В нулевом приближении в качестве функций $\psi_j(r_j)$ принимаются пси-функции водородоподобного атома $\psi_j^{(0)}$. С их помощью вычисляется выражение

$$U_k^{(0)}(\mathbf{r}_k) = \sum_j{}' \int |\psi_j^{(0)}|^2 \frac{e^2}{r_{jk}} dV_j.$$

Подставив его в (56.8), получают систему независимых друг от друга уравнений для определения функций ψ_k и энергий E_k в первом приближении:

$$[\hat{H}_k + U_k^{(0)}(\mathbf{r}_k)] \psi_k^{(1)} = E_k^{(1)} \psi_k^{(1)}. \tag{56.9}$$

Решив эту систему и найдя функции $\psi_k^{(1)}$, вычисляют

$$U_k^{(1)}(\mathbf{r}_k) = \sum_j{}' \int |\psi_j^{(1)}|^2 \frac{e^2}{r_{jk}} dV_j.$$

Затем решают систему

$$[\hat{H}_k + U_k^{(1)}(\mathbf{r}_k)] \psi_k^{(2)} = E_k^{(2)} \psi_k^{(2)} \tag{56.10}$$

и т. д. Этот процесс продолжают до тех пор, пока новое приближение не приведет практически к тем же функциям ψ_k, какие дало предыдущее приближение. Вычисленное с помощью таких функций поле

$$\varphi_k(\mathbf{r}_k) = \sum_j{}' \int |\psi_j^{(0)}|^2 \frac{e}{r_{jk}} dV_j \qquad (56.11)$$

называется самосогласованным (буква φ обозначает потенциал электрического поля).

При выполнении расчетов выражения $U_k(\mathbf{r}_k)$ превращают путем усреднения по направлениям радиуса-вектора $\mathbf{r}_k$ в сферически симметричные функции $U_k(r_k)$. Это дает возможность искать решения уравнений (56.9), (56.10) и т. д. в виде произведений сферических функций на функции, зависящие только от r_k.

Одночастичные функции нулевого приближения выбираются с учетом электронной конфигурации рассматриваемого состояния атома. Для основного и возбужденных состояний атома электронная конфигурация неодинакова, соответственно оказываются различными и самосогласованное поле и энергия атома.

Согласно вариационному принципу энергия атома равна минимальному значению выражения (56.4). Минимальное значение получается при подстановке в (56.4) функций, определяемых из уравнений (56.8). Представим (56.4) в виде

$$\begin{aligned}\mathcal{E} = \sum_k \int \psi_k^* \hat{H}_k \psi_k \, dV_k + \sum_{j,k}{}' \int \psi_j^* \psi_k^* \hat{H}_{jk} \psi_j \psi_k \, dV_j \, dV_k - \\ - \frac{1}{2} \sum_{j,k}{}' \int \psi_j^* \psi_k^* \hat{H}_{jk} \psi_j \psi_k \, dV_j \, dV_k = \\ = \sum_k \int \psi_k^* \left[\hat{H}_k + \sum_j{}' \int \psi_j^* \hat{H}_{jk} \psi_j \, dV_j \right] \psi_k \, dV_k - \\ - \frac{1}{2} \sum_{j,k}{}' \int \psi_j^* \psi_k^* \hat{H}_{jk} \psi_j \psi_k \, dV_j \, dV_k.\end{aligned}$$

Если подставить функции, удовлетворяющие уравнениям (56.8), первая сумма превращается в

$$\sum \int \psi_k^* E_k \psi_k \, dV_k = \sum E_k$$

($\mathcal{J}$ при этом превращается в E атома). Таким образом,

$$E = \sum_k E_k - \frac{1}{2} \sum_{j,k}{}' \int \psi_j^* \psi_k^* \hat{H}_{jk} \psi_j \psi_k \, dV_j \, dV_k =$$
$$= \sum_k E_k - \frac{1}{2} \sum_{j,k}{}' \int |\psi_j|^2 |\psi_k|^2 \frac{e^2}{r_{jk}} dV_j \, dV_k. \quad (56.12)$$

Полученный результат означает, что энергия атома меньше суммы энергий одночастичных состояний на величину энергии электростатического взаимодействия электронов. Это объясняется тем, что в $\sum E_k$ энергия взаимодействия учитывается дважды. Например, в E_1 входит энергия взаимодействия первого электрона со всеми остальными, в том числе и со вторым, в E_2 входит энергия взаимодействия второго электрона со всеми остальными, в том числе и с первым, и т. д.

Изложенный выше метод был разработан Хартри. Вывод уравнения (56.1) из вариационного принципа был осуществлен Фоком. Метод Хартри не учитывает свойств симметрии пси-функций. Фок усовершенствовал метод, использовав пробную функцию, правильно учитывающую симметрию относительно перестановки электронов.

Проведем расчет самосогласованного поля по Фоку для простейшего случая атома гелия. В этом случае (см. (56.3))

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}. \quad (56.13)$$

Одночастичные состояния будем считать несовпадающими. При этом условии пробная функция должна иметь вид

$$\psi_{\text{пр}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{m_1}(1) \psi_{m_2}(2) \pm \psi_{m_2}(1) \psi_{m_1}(2)],$$

где плюс относится к парасостояниям, а минус — к ортосостояниям (см. (49.2) и (49.3)). Соответственно

$$\mathcal{J}=\int \psi^*_{\text{пр}}\hat{H}\psi_{\text{пр}}\,dV_1\,dV_2=$$
$$=\frac{1}{2}\int[\psi^*_{m_1}(1)\psi^*_{m_2}(2)\pm\psi^*_{m_2}(1)\psi^*_{m_1}(2)]\times$$
$$\times\hat{H}_1[\psi_{m_1}(1)\psi_{m_2}(2)\pm\psi_{m_2}(1)\psi_{m_1}(2)]\,dV_1\,dV_2+$$
$$+\frac{1}{2}\int[\psi^*_{m_1}(1)\psi^*_{m_2}(2)\pm\psi^*_{m_2}(1)\psi^*_{m_1}(2)]\times$$
$$\times\hat{H}_2[\psi_{m_1}(1)\psi_{m_2}(2)\pm\psi_{m_2}(1)\psi_{m_1}(2)]\,dV_1\,dV_2+$$
$$+\frac{1}{2}\int[\psi^*_{m_1}(1)\psi^*_{m_2}(2)\pm\psi^*_{m_2}(1)\psi^*_{m_1}(2)]\times$$
$$\times\hat{H}_{12}[\psi_{m_1}(1)\psi_{m_2}(2)\pm\psi_{m_2}(1)\psi_{m_1}(2)]\,dV_1\,dV_2=$$
$$=\mathcal{J}_1+\mathcal{J}_2+\mathcal{J}_{12}. \qquad (56.14)$$

Вычислим первое из трех слагаемых

$$\mathcal{J}_1=\frac{1}{2}\Big\{\int\psi^*_{m_1}(1)\psi^*_{m_2}(2)\hat{H}_1\psi_{m_1}(1)\psi_{m_2}(2)\,dV_1\,dV_2+$$
$$+\int\psi^*_{m_2}(1)\psi^*_{m_1}(2)\hat{H}_1\psi_{m_2}(1)\psi_{m_1}(2)\,dV_1\,dV_2\pm$$
$$\pm\int\psi^*_{m_1}(1)\psi^*_{m_2}(2)\hat{H}_1\psi_{m_2}(1)\psi_{m_1}(2)\,dV_1\,dV_2\pm$$
$$\pm\int\psi^*_{m_2}(1)\psi^*_{m_1}(2)\hat{H}_1\psi_{m_1}(1)\psi_{m_2}(2)\,dV_1\,dV_2\Big\}=$$
$$=\frac{1}{2}\Big\{\int\psi^*_{m_1}(1)\hat{H}_1\psi_{m_1}(1)\,dV_1+$$
$$+\int\psi^*_{m_2}(1)\hat{H}_1\psi_{m_2}(1)\,dV_1\Big\} \qquad (56.15)$$

(остальные два интеграла равны нулю из-за ортогональности функций ψ_{m_1} и ψ_{m_2}). Аналогичные вычисления дают

$$\mathcal{J}_2=\frac{1}{2}\Big\{\int\psi^*_{m_2}(2)\hat{H}_2\psi_{m_2}(2)\,dV_2+$$
$$+\int\psi^*_{m_1}(2)\hat{H}_2\psi_{m_1}(2)\,dV_2\Big\}. \qquad (56.16)$$

Сравнение (56.15) и (56.16) показывает, что соответствующие интегралы в них отличаются только обозначением переменной интегрирования. Например,

$$\int \psi^*_{m_1}(1)\,\hat{H}_1\psi_{m_1}(1)\,dV_1 = \int \psi^*_{m_1}(2)\,\hat{H}_2\psi_{m_1}(2)\,dV_2.$$

Следовательно, сумму выражений (56.15) и (56.16) можно записать так:

$$\mathcal{I}_1 + \mathcal{I}_2 = \int \psi^*_{m_1}(1)\,\hat{H}_1\psi_{m_1}(1)\,dV_1 + \int \psi^*_{m_2}(2)\,\hat{H}_2\psi_{m_2}(2)\,dV_2. \tag{56.17}$$

Теперь вычислим третье слагаемое в (56.14):

$$\mathcal{I}_{12} = \frac{1}{2}\Big\{\int \psi^*_{m_1}(1)\,\psi^*_{m_2}(2)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_1}(1)\,\psi_{m_2}(2)\,dV_1\,dV_2 + \\ + \int \psi^*_{m_2}(1)\,\psi^*_{m_1}(2)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_2}(1)\,\psi_{m_1}(2)\,dV_1\,dV_2 \pm \\ \pm \int \psi^*_{m_1}(1)\,\psi^*_{m_2}(2)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_2}(1)\,\psi_{m_1}(2)\,dV_1\,dV_2 \pm \\ \pm \int \psi^*_{m_2}(1)\,\psi^*_{m_1}(2)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_1}(1)\,\psi_{m_2}(2)\,dV_1\,dV_2\Big\}.$$

Поскольку $\hat{H}_{12} = \hat{H}_{21}$, первый и второй, а также третий и четвертый интегралы отличаются только перестановкой переменных интегрирования 1 и 2. Поэтому интегралы можно попарно объединить. Сложив получившееся выражение с (56.17), найдем, что

$$\mathcal{I} = \int \psi^*_{m_1}(1)\,\hat{H}_1\psi_{m_1}(1)\,dV_1 + \int \psi^*_{m_2}(2)\,\hat{H}_2\psi_{m_2}(2)\,dV_2 + \\ + \int \psi^*_{m_1}(1)\,\psi^*_{m_2}(2)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_1}(1)\,\psi_{m_2}(2)\,dV_1\,dV_2 \pm \\ \pm \int \psi^*_{m_1}(1)\,\psi^*_{m_2}(2)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_2}(1)\,\psi_{m_1}(2)\,dV_1\,dV_2.$$

Варьирование функций $\psi^*_{m_1}$ и $\psi^*_{m_2}$ дает

$$\delta\mathcal{I} = \int \delta\psi^*_{m_1}(1)\,\hat{H}_1\psi_{m_1}(1)\,dV_1 + \int \delta\psi^*_{m_2}(2)\,\hat{H}_2\psi_{m_2}(2)\,dV_2 + \\ + \int \delta\psi^*_{m_1}(1)\,\psi^*_{m_2}(2)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_1}(1)\,\psi_{m_2}(2)\,dV_1\,dV_2 + \\ + \int \delta\psi^*_{m_2}(2)\,\psi^*_{m_1}(1)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_1}(1)\,\psi_{m_2}(2)\,dV_1\,dV_2 \pm$$

$$\pm \int \delta\psi_{m_1}^*(1)\,\psi_{m_2}^*(2)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_1}(2)\,\psi_{m_2}(1)\,dV_1\,dV_2 \pm$$

$$\pm \int \delta\psi_{m_2}^*(2)\,\psi_{m_1}^*(1)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_2}(1)\,\psi_{m_1}(2)\,dV_1\,dV_2 =$$

$$= \int \delta\psi_{m_1}^*(1)\left\{\hat{H}_1\psi_{m_1}(1) + \left[\int \psi_{m_2}^*(2)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_2}(2)\,dV_2\right]\psi_{m_1}(1) \pm \right.$$

$$\left. \pm \left[\int \psi_{m_2}^*(2)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_1}(2)\,dV_2\right]\psi_{m_2}(1)\right\} dV_1 +$$

$$+ \int \delta\psi_{m_2}^*(2)\left\{\hat{H}_2\psi_{m_2}(2) + \left[\int \psi_{m_1}^*(1)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_1}(1)\,dV_1\right]\psi_{m_2}(2) \pm \right.$$

$$\left. \pm \left[\int \psi_{m_1}^*(1)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_2}(1)\,dV_1\right]\psi_{m_1}(2)\right\} dV_2 =$$

$$= \int \delta\psi_{m_1}^*(1)\left\{\left[\hat{H}_1 + U_{m_2,\,m_2}\right]\psi_{m_1}(1) \pm U_{m_2,\,m_1}\psi_{m_2}(1)\right\} dV_1 +$$

$$+ \int \delta\psi_{m_2}^*(2)\left\{\left[\hat{H}_2 + U_{m_1,\,m_1}\right]\psi_{m_2}(2) \pm U_{m_1,\,m_2}\psi_{m_1}(2)\right\} dV_2,$$

где

$$U_{m_1,\,m_1} = \int \psi_{m_1}^*(1)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_1}(1)\,dV_1 = \int |\psi_{m_1}(1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}}\,dV_1 \qquad (56.18)$$

— интеграл, учитывающий энергию второго электрона в усредненном поле первого,

$$U_{m_2,\,m_2} = \int \psi_{m_2}^*(2)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_2}(2)\,dV_2 = \int |\psi_{m_2}(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}}\,dV_2 \qquad (56.19)$$

— интеграл, учитывающий энергию первого электрона в усредненном поле второго,

$$U_{m_1,\,m_2} = \int \psi_{m_1}^*(1)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_2}(1)\,dV_1,$$

$$U_{m_2,\,m_1} = \int \psi_{m_2}^*(2)\,\hat{H}_{12}\psi_{m_1}(2)\,dV_2 \qquad (56.20)$$

— обменные интегралы, учитывающие корреляцию в движении электронов, обусловленную симметрией координатных функций. Переменную интегрирования во всех четырех интегралах можно, разумеется, взять любую.

Из условий

$$\int \psi_{m_1}^*(1)\,\psi_{m_1}(1)\,dV_1 = 1 \quad \text{и} \quad \int \psi_{m_2}^*(2)\,\psi_{m_2}(2)\,dV_2 = 1$$

следует, что

$$\int \delta\psi^*_{m_1}(1)\,\psi_{m_1}(1)\,dV_1 = 0, \quad \int \delta\psi^*_{m_2}(2)\,\psi_{m_2}(2)\,dV_2 = 0.$$

Умножив каждую из этих вариаций на свой неопределенный множитель Лагранжа (эти множители мы обозначим $-E_1$, $-E_2$) и сложив произведения с $\delta\mathcal{I}$, получим условие экстремума

$$\int \delta\psi^*_{m_1}(1)\left\{\left[\hat{H}_1 + U_{m_2,\,m_2} - E_1\right]\psi_{m_1}(1) \pm \right. \\ \left. \pm U_{m_2,\,m_1}\psi_{m_2}(1)\right\} dV_1 + \\ + \int \delta\psi^*_{m_2}(2)\left\{\left[\hat{H}_2 + U_{m_1,\,m_1} - E_2\right]\psi_{m_2}(2) \pm \right. \\ \left. \pm U_{m_1,\,m_2}\psi_{m_1}(2)\right\} dV_2 = 0.$$

При произвольных вариациях $\delta\psi^*_{m_1}$ и $\delta\psi^*_{m_2}$ написанное условие будет выполняться лишь в том случае, если оба выражения в фигурных скобках будут равны нулю. Таким образом, получается система двух уравнений

$$\begin{aligned} \left[\hat{H}_1 + U_{m_2,\,m_2}\right]\psi_{m_1}(1) \pm U_{m_2,\,m_1}\psi_{m_2}(1) &= E_1\psi_{m_1}(1), \\ \left[\hat{H}_2 + U_{m_1,\,m_1}\right]\psi_{m_2}(2) \pm U_{m_1,\,m_2}\psi_{m_1}(2) &= E_2\psi_{m_2}(2). \end{aligned} \qquad (56.21)$$

Уравнения Фока (56.21) отличаются от уравнений Хартри (56.8) наличием обменных членов. Метод Фока приводит к различным результатам для пара- и ортосостояний. Метод Хартри дает для пара- и ортосостояний одинаковое значение энергии.

Систему интегро-дифференциальных уравнений Хартри — Фока можно решить лишь численными методами (с использованием счетных машин). Трудоемкость вычислений быстро возрастает с увеличением числа электронов. Поэтому в случае тяжелых атомов широкое применение получил рассматриваемый в следующем параграфе метод Томаса — Ферми.

§ 57. Метод Томаса — Ферми

В основе метода Томаса — Ферми лежит то обстоятельство, что в тяжелых атомах большинство электронов обладает большими квантовыми числами,

вследствие чего оказывается применимым квазиклассическое приближение.

В квазиклассическом приближении можно приближенно считать импульс функцией координат. Каждую ячейку фазового пространства объемом $(2\pi\hbar)^3$ могут занимать не более двух электронов с противоположными спинами (см. (39.10)).

В стационарном состоянии атома в каждом элементе объема dV находится не изменяющееся со временем число электронов dN. Их суммарная кинетическая энергия будет минимальной, если эти электроны заполнят попарно все ячейки фазового пространства, отвечающие объему dV и значениям импульса от нуля до некоторого p_{max}, которое определяется соотношением

$$(2\pi\hbar)^3 \frac{dN}{2} = \frac{4}{3}\pi p_{max}^3\, dV. \qquad (57.1)$$

Частное dN/dV представляет собой плотность электронов n в том месте, где был взят объем dV. Считая распределение электронов в атоме центрально симметричным, напишем, основываясь на (57.1):

$$n(r) = \frac{8\pi\,[p_{max}(r)]^3}{3\,(2\pi\hbar)^3}, \qquad (57.2)$$

где r — расстояние от центра атома (от ядра).

Максимальная полная энергия электрона на расстоянии r от ядра равна

$$E_{max}(r) = \frac{[p_{max}(r)]^2}{2m_e} - e\varphi(r) = -e\varphi_0, \qquad (57.3)$$

где $-e\varphi(r)$ — потенциальная энергия электрона, φ_0 — некоторая величина, имеющая размерность потенциала. В стационарном состоянии максимальная полная энергия электрона должна быть одинакова на всех расстояниях от ядра, иначе электроны перераспределялись бы, переходя из мест, где максимальная полная энергия больше, в места, где она меньше. Следовательно, φ_0 в (57.3) есть константа.

Исключив $p_{max}(r)$ из уравнений (57.2) и (57.3), получим соотношение, связывающее плотность электронов и потенциал в каждой точке атома:

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3}(2m_e e)^{3/2}[\varphi(r) - \varphi_0]^{3/2}. \qquad (57.4)$$

Из характера распределения заряда в атоме следует, что потенциал $\varphi(r)$, будучи положительным, должен с ростом r убывать и обращаться в нуль на границе атома. Таким образом, $\varphi(R)=0$, где R — расстояние, отвечающее границе атома. Плотность электронов также обращается в нуль на границе атома. Из этих соображений следует, что константа φ_0 в (57.4) может быть только равной нулю. С учетом этого запишем (57.4) следующим образом:

$$n(r)=\frac{1}{3\pi^2\hbar^3}(2m_e e)^{3/2}[\varphi(r)]^{3/2}. \tag{57.5}$$

Умножив $n(r)$ на $-e$, получим среднюю плотность заряда внутри атома. Потенциал $\varphi(r)$ связан с плотностью заряда уравнением Пуассона: $\nabla^2\varphi=-4\pi\rho$ (см. т. 1, формулу (42.4)). В случае, когда φ зависит только от r, $\nabla^2\varphi=\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right)$. Следовательно, положив $\rho=-en(r)$, где $n(r)$ определяется формулой (57.5), придем к уравнению

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right)=\frac{4e}{3\pi\hbar^3}(2m_e e)^{3/2}\varphi^{3/2}, \tag{57.6}$$

которое называют *уравнением Томаса — Ферми*. Решение этого уравнения характеризует потенциал внутри атомов с большим Z.

Решение должно удовлетворять следующим граничным условиям: при $r\to 0$ поле должно переходить в кулоновское поле ядра

$$\varphi(r)\to\frac{Ze}{r} \quad \text{при} \quad r\to 0, \tag{57.7}$$

на границе атома производная $d\varphi/dr$ должна обращаться в нуль:

$$\varphi'(R)=0 \tag{57.8}$$

(напомним, что $\varphi(R)$ также равен нулю).

Представим уравнение (57.6) в виде

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}=C\varphi^{3/2}. \tag{57.9}$$

При $r=R$ потенциал φ и его производная φ' обращаются в нуль. В соответствии с (57.9) $\varphi''(R)$ также

равна нулю. Продифференцировав (57.9) по r, получим

$$\frac{d^3\varphi}{dr^3}+\frac{2}{r}\frac{d^2\varphi}{dr^2}-\frac{2}{r^2}\frac{d\varphi}{dr}=C\frac{3}{2}\varphi^{1/2}\frac{d\varphi}{dr}.$$

Приняв во внимание, что $\varphi(R)=\varphi'(R)=\varphi''(R)=0$, получим, что $\varphi'''(R)=0$ и т. д. Таким образом, мы приходим к выводу, что и φ, и все его производные при $r=R$ равны нулю.

Равенство нулю функции и всех ее производных в некоторой, не бесконечно удаленной точке возможно лишь в том случае, если функция тождественно равна нулю. Таким образом, уравнение (57.6) в сочетании с граничным условием (57.8) имеет ненулевое решение только в том случае, если $R=\infty$. Следовательно, согласно уравнению Томаса — Ферми, радиус нейтрального атома бесконечно велик.

В силу сферически симметричного распределения среднего электронного заряда потенциал на расстоянии r от ядра имеет величину

$$\varphi(r)=\frac{Ze-q(r)}{r},$$

где $-q(r)$ — суммарный электронный заряд, заключенный в сфере радиуса r. При $r\to\infty$ заряд $-q(r)$ стремится к $-Ze$. Следовательно, $\varphi(r)$ стремится к нулю быстрее, чем $1/r$, т. е.

$$r\varphi(r)\to 0 \quad \text{при} \quad r\to\infty. \tag{57.10}$$

Таким образом, решение уравнения (57.6) должно удовлетворять граничным условиям (57.7) и (57.10).

Уравнение (57.6) принято записывать в безразмерной форме, введя вместо φ новую функцию χ и вместо r — переменную x, причем полагают

$$r=xbZ^{-1/3},\quad \varphi=\frac{\chi Ze}{r}=\frac{\chi Z^{4/3}e}{bx}, \tag{57.11}$$

где

$$b=\frac{1}{2}\left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3}r_0\approx 0{,}8853r_0 \tag{57.12}$$

(r_0 — боровский радиус). В результате получается уравнение

$$\sqrt{x}\,\frac{d^2\chi}{dx^2}=\chi^{3/2}. \tag{57.13}$$

В соответствии с (57.11) $\chi = \varphi r/Ze$. Переменная x стремится к нулю вместе с r. Поэтому граничное условие (57.7) в новых обозначениях имеет вид

$$\chi \to 1 \quad \text{при} \quad x \to 0. \tag{57.14}$$

Из (57.11) получаем, что

$$\chi \to 0 \quad \text{при} \quad x \to \infty. \tag{57.15}$$

Решение уравнения (57.13) с учетом граничных условий (57.14) и (57.15) было осуществлено численными методами. Были также найдены асимптотические выражения решения для малых и больших x. Метод Томаса — Ферми является более приближенным, чем метод Хартри — Фока. Он не учитывает индивидуальных свойств атомов и не передает строения электронных оболочек и распределение плотности сравнительно слабо связанных валентных электронов. Преимущество метода Томаса — Ферми заключается в его сравнительной математической простоте. Кроме того, этот метод с успехом применяется и к другим системам, состоящим из большого числа частиц — атомным ядрам, молекулам и кристаллам.

§ 58. Эффект Зеемана

Рассмотрим атом, находящийся в слабом однородном магнитном поле с магнитной индукцией **B**. В случае рессель-саундерсовской связи[1]) гамильтониан атома имеет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \sum_k \left(\mathbf{p}_k + \frac{e}{c}\mathbf{A}_k\right)^2 + U + \hat{W}_{LS} + \frac{e\hbar}{m_e c}\mathbf{B}\hat{\mathbf{S}}$$

(ср. с (23.3)), U — энергия взаимодействия электронов с ядром и друг с другом, $\hat{W}_{LS}$ — оператор спин-орбитального взаимодействия, $\hat{\mathbf{S}} = \sum \hat{\mathbf{s}}_k$ — оператор полного спина атома. Суммирование производится по всем электронам. Полагая векторный потенциал от-

---

[1]) Связь называется рессель-саундерсовской, если орбитальные моменты электронов складываются в суммарный орбитальный момент атома, характеризуемый квантовым числом L, спиновые моменты складываются в суммарный спиновый момент, характеризуемый квантовым числом S, а затем уже суммарные орбитальный и спиновый момент объединяются в полный момент атома, характеризуемый квантовым числом J.

калиброванным так, что $\nabla\mathbf{A} = 0$[1]), преобразуем выражение гамильтониана следующим образом:

$$\hat{H} = \left\{\frac{1}{2m_e}\sum_k \hat{\mathbf{p}}_k^2 + U + \hat{W}_{LS}\right\} + \frac{e}{m_e c}\sum_k \mathbf{A}_k\hat{\mathbf{p}}_k + \\ + \frac{e^2}{2m_e c^2}\sum_k \mathbf{A}_k^2 + \frac{e\hbar}{m_e c}\mathbf{B}\hat{\mathbf{S}}. \quad (58.1)$$

Выражение в фигурных скобках представляет собой гамильтониан атома в отсутствие магнитного поля, т. е. невозмущенный гамильтониан $\hat{H}_0$. Векторный потенциал однородного поля можно представить в виде: $\mathbf{A} = {}^1/_2[\mathbf{Br}]$ (ср. с (32.8)). Подстановка этого выражения в (58.1) дает

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{2m_e c}\mathbf{B}\sum_k [\mathbf{r}_k\hat{\mathbf{p}}_k] + \frac{e^2}{8m_e c^2}\sum_k [\mathbf{Br}_k]^2 + \frac{e\hbar}{m_e c}\mathbf{B}\hat{\mathbf{S}} \quad (58.2)$$

(мы осуществили циклическую перестановку: $[\mathbf{Br}_k]\hat{\mathbf{p}}_k = \mathbf{B}[\mathbf{r}_k\hat{\mathbf{p}}_k]$).

Выражение $[\mathbf{r}_k\hat{\mathbf{p}}_k]$ представляет собой оператор орбитального углового момента k-го электрона (см. (15.10)), а сумма таких выражений — оператор полного орбитального момента атома, который мы обозначим символом $\hbar\mathbf{L}$. Объединив второй и четвертый члены выражения (58.2) и приняв во внимание, что $e\hbar/2m_e c$ равно магнетону Бора $\mu_Б$, получим

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_Б\mathbf{B}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) + \frac{e^2}{8m_e c^2}\sum_k [\mathbf{Br}_k]^2. \quad (58.3)$$

Заметим, что оператор

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\mu_Б(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) = -\mu_Б(\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{S}}) \quad (58.4)$$

можно рассматривать как оператор магнитного момента атома (которым атом обладает в отсутствие поля).

В случае слабого поля членом, квадратичным по $\mathbf{B}$ в (58.3), можно пренебречь по сравнению с членом,

[1]) В этом случае операторы $\hat{\mathbf{p}}$ и $\mathbf{A}$ коммутируют друг с другом (см. (32.5)).

линейным по **B**. Тогда

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \mathbf{B}\hat{\boldsymbol{\mu}}, \qquad (58.5)$$

причем второе слагаемое можно рассматривать как возмущение.

В отсутствие поля уровни энергии атома вырождены по квантовому числу m_J, определяющему проекцию полного момента атома на ось z. Магнитное поле снимает вырождение по m_J, вследствие чего уровень с данным J расщепляется на $2J+1$ подуровней. Величина расщепления определяется матричными элементами оператора возмущения $\hat{V} = -\mathbf{B}\hat{\boldsymbol{\mu}} = -B\hat{\mu}_z$ [1]), вычисленными с помощью невозмущенных функций ψ_{L,S,J,m_J}, т. е. выражениями

$$\left\langle \psi_{L',S',J',m'_J} \middle| -B\hat{\mu}_z \psi_{L,S,J,m_J} \right\rangle. \qquad (58.6)$$

Представим соотношение между операторами магнитного момента $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ и механического момента $\hat{\mathbf{M}}_J = \hbar\hat{\mathbf{J}}$ с помощью вспомогательного оператора $\hat{G}$:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\frac{e}{2m_e c}\hat{G}\hat{\mathbf{M}}_J = -\frac{e}{2m_e c}\hat{G}(\hbar\hat{\mathbf{J}}) = -\mu_Б\hat{G}\hat{\mathbf{J}}. \qquad (58.7)$$

Соответственно

$$\hat{\mu}_z = -\frac{e}{2m_e c}\hat{G}\hat{M}_z. \qquad (58.8)$$

Из сопоставления выражений (58.4) и (58.7) следует, что

$$\hat{G}\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{S}}.$$

Умножим это равенство скалярно на $\hat{\mathbf{J}}$:

$$\hat{G}\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{J}}^2 + \hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{S}}.$$

Отсюда

$$\hat{G} = 1 + \frac{\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{S}}}{\hat{\mathbf{J}}^2}. \qquad (58.9)$$

Возведя в квадрат соотношение $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{S}}$, получим, что $\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{\mathbf{J}}^2 - 2\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}^2$, откуда $2\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2$. Подстановка этого значения в (58.9) дает

$$\hat{G} = 1 + \frac{\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2}{2\hat{\mathbf{J}}^2}. \qquad (58.10)$$

---

[1]) **B** — постоянный вектор, направленный по оси z.

Оператор $\hat{G}$ коммутирует с $\hat{M}_z$ и, следовательно, имеет общие с ним собственные функции. Мы рассматриваем невозмущенные состояния атома с определенными значениями $\mathbf{J}^2$, $\mathbf{L}^2$ и $\mathbf{S}^2$. В этих состояниях величина, описываемая оператором $\hat{G}$, имеет значение

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (58.11)$$

Это выражение называется *множителем* (или *фактором*) *Ланде*. Из сказанного выше ясно, что g является собственным значением оператора $\hat{G}$.

Подставив в (58.6) выражение (58.8) для $\hat{\mu}_z$, получим матричные элементы оператора возмущения $\hat{V}$:

$$\left\langle \psi_{L', S', J', m_J'} \middle| \hat{V} \middle| \psi_{L, S, J, m_J} \right\rangle =$$
$$= \left\langle \psi_{L', S', J', m_J'} \middle| \frac{Be}{2m_e c} \hat{G}\hat{M}_z \middle| \psi_{L, S, J, m_J} \right\rangle =$$
$$= \frac{Be}{2m_e c} g\hbar m_J \left\langle \psi_{L', S', J', m_J'} \middle| \psi_{L, S, J, m_J} \right\rangle =$$
$$= \mu_Б B g m_J \delta_{(L', S', J', m_J'), (L, S, J, m_J)} \text{[1]}. \quad (58.12)$$

(Собственные значения произведения коммутирующих операторов равны произведениям собственных значений сомножителей, см. (10.27). Собственные значения операторов $\hat{G}$ и $\hat{M}_z$ равны соответственно g и $\hbar m_J$.)

Матрица оператора $\hat{V}$, вычисленная с помощью функций, описывающих невозмущенные состояния атома, оказалась диагональной. Это означает (см. текст, предшествующий формуле (31.12)), что, несмотря на то, что невозмущенные функции являются вырожденными, поправки к энергии в первом приближении равны диагональным матричным элементам (58.12). Таким образом,

$$\Delta E = \mu_Б B g m_J \quad (m_J = -J, -J+1, \ldots, J-1, J). \quad (58.13)$$

Полученный результат означает, что $(2J+1)$-кратно вырожденный уровень под действием слабого магнитного поля расщепляется на $2J+1$ равноотстоящих уровней, расположенных симметрично относи-

---

[1]) Ср. с формулой (32.14).

тельно невозмущенного уровня $E_{L,S,J}$. Таким образом, магнитное поле снимает вырождение по квантовому числу m_J.

Расщепление уровней, определяемое формулой (58.13) (с $g \neq 1$), носит название *аномального* (или *сложного*) *эффекта Зеемана*. При $S = 0$ (в частности, для частиц без спина) множитель Ланде становится равным единице (см. (58.11)) и формула (58.13) принимает вид

$$\Delta E = \mu_Б B m_J, \qquad (58.14)$$

совпадающий с (32.15). Расщепление, описываемое формулой (58.14), носит название *нормального* (или *простого*) *эффекта Зеемана*.

§ 59. Теория молекул в адиабатическом приближении

Массы ядер на 3—4 порядка больше массы электрона. Поэтому ядра в молекуле движутся значительно медленнее, чем электроны. Это обстоятельство дает основание считать ядра в нулевом приближении покоящимися, а в последующих приближениях рассматривать движение ядер как возмущение. Такой метод расчета носит название *адиабатического приближения*.

В нерелятивистском приближении гамильтониан системы, состоящей из ядер и электронов, имеет вид

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla^2_{R_i} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k \nabla^2_{r_k} + U(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i) = \hat{T}_я + \hat{T}_э + U. \qquad (59.1)$$

Здесь M_i и $\mathbf{R}_i$ — массы и радиусы-векторы ядер, $\mathbf{r}_k$ — радиусы-векторы электронов, $U(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i)$ — потенциальная энергия взаимодействия между всеми частицами, $\hat{T}_я$ — оператор кинетической энергии ядер, $\hat{T}_э$ — оператор кинетической энергии электронов. Адиабатическое приближение исходит из допущения, что оператор кинетической энергии ядер можно рассматривать как малое возмущение:

$$\hat{V} = \hat{T}_я = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla^2_{R_i}. \qquad (59.2)$$

Тогда невозмущенный гамильтониан будет состоять из второго и третьего членов выражения (59.1)

$$\hat{H}_0(\mathbf{R}_i) = \hat{T}_э + U = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_k \nabla^2_{r_k} + U(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i). \quad (59.3)$$

Радиусы-векторы $\mathbf{R}_i$ играют в этом выражении роль параметров.

В нулевом приближении энергии и пси-функции стационарных состояний определяются из решения уравнения

$$\hat{H}_0(\mathbf{R}_i)\,\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i) = E_n^{(0)}(\mathbf{R}_i)\,\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i). \quad (59.4)$$

Индексом n обозначена совокупность квантовых чисел, характеризующих стационарное состояние системы. Значения энергии и пси-функции зависят от радиусов-векторов ядер как от параметров. Функции $\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i)$ характеризуют состояние движения электронов при фиксированных положениях ядер, определяемых значениями $\mathbf{R}_i$.

Попытаемся искать решение уравнения $\hat{H}\psi = E\psi$ ($\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{T}_я$ — оператор (59.1)) в виде разложения[1]) по функциям $\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i)$, причем коэффициенты разложения обозначим $\Psi_n(\mathbf{R}_i)$

$$\psi(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i) = \sum_n \Psi_n(\mathbf{R}_i)\,\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i). \quad (59.5)$$

Подстановка в уравнение дает

$$(\hat{H}_0 + \hat{T}_я)\sum_n \Psi_n\psi_n^{(0)} = E\sum_n \Psi_n\psi_n^{(0)}.$$

Раскрыв скобки и приняв во внимание (59.4), получим

$$\sum_n \Psi_n E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + \hat{T}_я\sum_n \Psi_n\psi_n^{(0)} = E\sum_n \Psi_n\psi_n^{(0)}.$$

Умножим это соотношение слева скалярно на $\psi_m^{(0)}$ (при вычислении скалярного произведения интегрирование осуществляется по координатам электронов,

---

[1]) Если спектр оператора $\hat{H}_0$ имеет непрерывные области, то в правой части формулы (59.5), кроме суммы по дискретным состояниям, будет стоять интеграл по непрерывным состояниям.

поэтому функции от $\mathbf{R}_i$ можно выносить за знак $\langle|\rangle$):

$$\sum_n \Psi_n E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_n \langle \psi_m^{(0)} | \hat{T}_я (\Psi_n \psi_n^{(0)}) \rangle = \\ = E \sum_n \Psi_n \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle.$$

В силу ортогональности функций $\psi_i^{(0)}$ первая сумма слева равна $\Psi_m E_m^{(0)}$, а сумма справа $E\Psi_m$. Таким образом, мы приходим к равенству

$$\Psi_m(\mathbf{R}_i) E_m^{(0)} + \\ + \sum_n \langle \psi_m^{(0)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i) | \hat{T}_я(\mathbf{R}_l) [\Psi_n(\mathbf{R}_i) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i)] \rangle = \\ = E\Psi_m(\mathbf{R}_i). \quad (59.6)$$

Вычислим выражение, стоящее под знаком суммы[1]),

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{T}_я (\Psi_n \psi_n^{(0)}) \rangle = \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 \right) (\Psi_n \psi_n^{(0)}) \right\rangle = \\ = -\hbar^2 \sum_i \frac{1}{M_i} \langle \psi_m^{(0)} | (\nabla_i \Psi_n)(\nabla_i \psi_n^{(0)}) \rangle + \\ + \left\langle \psi_m^{(0)} \middle| \left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 \right) \psi_n^{(0)} \right\rangle \Psi_n + \\ + \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle \left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 \right) \Psi_n = \\ = -\hbar^2 \sum_i \frac{1}{M_i} \langle \psi_m^{(0)} | \nabla_i \psi_n^{(0)} \rangle \nabla_i \Psi_n + \\ + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{T}_я \psi_n^{(0)} \rangle \Psi_n + \delta_{mn} \hat{T}_я \Psi_n. \quad (59.7)$$

Если ввести действующий на функции от $\mathbf{R}_i$ оператор

$$\hat{\Lambda}_{mn} = \hbar^2 \sum_i \frac{1}{M_i} \langle \psi_m^{(0)} | \nabla_i \psi_n^{(0)} \rangle \nabla_i - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{T}_я \psi_n^{(0)} \rangle, \quad (59.8)$$

выражению (59.7) можно придать вид

$$-\hat{\Lambda}_{mn} \Psi_n + (\hat{T}_я \Psi_n) \delta_{mn}.$$

---

[1]) $\nabla^2(\varphi f) = \nabla(\varphi \nabla f + f \nabla \varphi) = 2\nabla\varphi\nabla f + \varphi\nabla^2 f + f\nabla^2\varphi$.

Подстановка этого значения в (59.6) дает

$$\Psi_m(\mathbf{R}_i)E_m^{(0)} - \sum_n \Lambda_{mn}\Psi_n(\mathbf{R}_i) + \sum_n [\hat{T}_я \Psi_n(\mathbf{R}_i)]\,\delta_{mn} = E\Psi_m(\mathbf{R}_i),$$

откуда вытекает соотношение

$$[\hat{T}_я + E_m^{(0)}(\mathbf{R}_i) - E]\,\Psi_m(\mathbf{R}_i) = \sum_n \hat{\Lambda}_{mn}\Psi_n(\mathbf{R}_i). \qquad (59.9)$$

Придавая в (59.9) индексу m значения 1, 2, ..., получим систему уравнений для нахождения значений E и функций $\Psi_n(\mathbf{R}_i)$. Эта система является точной, однако точное решение ее невозможно. Если оператор $\hat{T}_я$ можно рассматривать как малое возмущение, система допускает решение методом последовательных приближений. В нулевом (адиабатическом) приближении правую часть в (59.9) полагают равной нулю. Тогда система (59.9) распадается на совокупность независимых уравнений

$$[\hat{T}_я + E_m^{(0)}(\mathbf{R}_i)]\,\Psi_m^{(0)}(\mathbf{R}_i) = E\Psi_m^{(0)}(\mathbf{R}_i). \qquad (59.10)$$

Уравнение с номером m определяет функцию $\Psi_m^{(0)}$, описывающую движение ядер в том случае, когда состояние движения электронов определяется совокупностью квантовых чисел m. Поскольку состояний движения ядер в этом случае может быть несколько, снабдим функцию $\Psi_m^{(0)}$ дополнительным индексом ν, обозначающим совокупность квантовых чисел, характеризующих состояние движения ядер. Чтобы подчеркнуть, что E в (59.10) есть энергия состояния, в котором движение электронов характеризуется набором квантовых чисел m, а движение ядер — набором квантовых чисел ν, поставим при E оба эти индекса. В результате уравнение (59.10) примет вид

$$[\hat{T}_я + E_m^{(0)}(\mathbf{R}_i)]\,\Psi_{m\nu}^{(0)}(\mathbf{R}_i) = E_{m\nu}\Psi_{m\nu}^{(0)}(\mathbf{R}_i). \qquad (59.11)$$

Сравнение с уравнением $(\hat{T} + U)\psi = E\psi$ показывает, что энергия электронов $E_m^{(0)}(\mathbf{R}_i)$ играет в уравнении (59.11) роль потенциальной энергии ядер.

Итак, в адиабатическом приближении пси-функция молекулы имеет вид

$$\psi_{мол\, m\nu} = \Psi_{m\nu}^{(0)}(\mathbf{R}_i)\,\psi_m^{(0)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i), \qquad (59.12)$$

т. е. распадается на два множителя, один из которых описывает движение электронов, другой — движение ядер. Функция $\psi_m^{(0)}$ находится путем решения уравнения (59.4), функция $\Psi_{m\nu}^{(0)}$ — из решения уравнения (59.11).

Получаемая из уравнения (59.4) энергия $E_n^{(0)}$ представляет собой (с точностью до постоянного множителя) электронный терм молекулы. Получаемая из уравнения (59.11) энергия $E_{m\nu}$ включает в себя, кроме электронной энергии $E_n^{(0)}$, также и энергию движения ядер (колебательную и вращательную энергию молекулы).

§ 60. Молекула водорода

В случае молекулы водорода оператор (59.3) имеет вид

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \\ + e^2\left[\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}}\right]. \quad (60.1)$$

Индексы A и B относятся к ядрам, индексы 1 и 2 — к электронам, R — расстояние между ядрами.

Уравнение

$$\hat{H}_0\psi(1,\ 2,\ R) = E^{(0)}(R)\,\psi(1,\ 2,\ R) \quad (60.2)$$

(см. (59.4)) впервые было решено Гайтлером и Лондоном методом последовательных приближений. В качестве пси-функции нулевого приближения была взята пси-функция двух изолированных атомов.

Рассмотрим предельное (при $R \to \infty$) выражение для гамильтониана (60.1). Допустим, что при удалении одного из атомов на бесконечность вблизи ядра A окажется электрон 1, а вблизи ядра B — электрон 2. Тогда предельное значение гамильтониана имеет вид

$$\hat{H}'_\infty = \hat{H}_{A1} + \hat{H}_{B2}, \quad (60.3)$$

где

$$\hat{H}_{A1} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}}, \quad \hat{H}_{B2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{B2}}.$$

Решением уравнения $\hat{H}'_\infty\psi = E\psi$ будет функция

$$\psi_1 = \psi_{A1}(r_{A1})\,\psi_{B2}(r_{B2}), \qquad (60.4)$$

сомножители которой удовлетворяют уравнениям

$$\hat{H}_{A1}\psi_{A1}(r_{A1}) = E_{A1}\psi_{A1}(r_{A1}), \quad \hat{H}_{B2}\psi_{B2}(r_{B2}) = E_{B2}\psi_{B2}(r_{B2}).$$

Действительно, функция (60.4) удовлетворяет уравнению

$$\hat{H}_{A1}\psi + \hat{H}_{B2}\psi = E\psi \qquad (60.5)$$

при условии, что $E = E_{A1} + E_{B2}$ (оператор $\hat{H}_{A1}$ не действует на $\psi_{B2}(r_{B2})$, оператор $\hat{H}_{B2}$ не действует на $\psi_{A1}(r_{A1})$).

В силу неразличимости электронов в удаленных друг от друга на бесконечность атомах первый электрон может оказаться вблизи ядра B, а второй — вблизи ядра A. Тогда предельное значение гамильтониана (60.1) будет иметь вид

$$\hat{H}''_\infty = \hat{H}_{B1} + \hat{H}_{A2}, \qquad (60.6)$$

где

$$\hat{H}_{B1} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{B1}}, \quad \hat{H}_{A2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{A2}}.$$

Решением уравнения $\hat{H}''_\infty\psi = E\psi$ будет функция

$$\psi_2 = \psi_{B1}(r_{B1})\,\psi_{A2}(r_{A2}), \qquad (60.7)$$

сомножители которой удовлетворяют уравнениям

$$\hat{H}_{B1}\psi_{B1}(r_{B1}) = E_{B1}\psi_{B1}(r_{B1}), \quad \hat{H}_{A2}\psi_{A2}(r_{A2}) = E_{A2}\psi_{A2}(r_{A2}).$$

Энергия, отвечающая состоянию (60.7), равна $E = E_{B1} + E_{A2}$.

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением основного состояния молекулы водорода. Соответственно в пределе получатся изолированные атомы, находящиеся в основном состоянии с энергией E_0. Поэтому

$$E_{A1} = E_{B2} = E_{B1} = E_{A2} = E_0, \qquad (60.8)$$

так что энергия состояний, описываемых функциями (60.4) и (60.7), одинакова и равна $2E_0$.

Таким образом, в использованном нами нулевом приближении основное состояние молекулы водорода оказывается двукратно вырожденным (обменное

вырождение). Особенность рассматриваемой задачи заключается в том, что функции ψ_1 и ψ_2, описывающие вырожденные состояния, являются собственными функциями различных операторов (функция (60.7) не удовлетворяет уравнению (60.5), равно как функция (60.4) не удовлетворяет уравнению $\hat{H}''_\infty\psi = E\psi$). Поэтому нельзя утверждать, что ψ_1 и ψ_2 взаимно ортогональны.

Возьмем в качестве пси-функций нулевого приближения линейные комбинации функций ψ_1 и ψ_2, учитывающие требования симметрии, предъявляемые к системе из двух частиц со спином $^1/_2$. Двум возможным спиновым состояниям ($S = 0$ и $S = 1$) соответствуют два типа координатных функций:

$$\psi_s^{(0)} = C_1 \left[\psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_A(2)\,\psi_B(1)\right], \tag{60.9}$$

$$\psi_a^{(0)} = C_2 \left[\psi_A(1)\,\psi_B(2) - \psi_A(2)\,\psi_B(1)\right]. \tag{60.10}$$

Для упрощения записей мы применили обозначения

$$\psi_{A1}(r_{A1}) = \psi_A(1), \quad \psi_{B2}(r_{B2}) = \psi_B(2),$$
$$\psi_{A2}(r_{A2}) = \psi_A(2), \quad \psi_{B1}(r_{B1}) = \psi_B(1).$$

Функции ψ_A и ψ_B являются пси-функциями основного состояния атома водорода. Согласно первой из формул (24.33)

$$\begin{aligned} \psi_A(1) &= Ce^{-r_{A1}/r_0}, \quad \psi_B(2) = Ce^{-r_{B2}/r_0},\\ \psi_A(2) &= Ce^{-r_{A2}/r_0}, \quad \psi_B(1) = Ce^{-r_{B1}/r_0}, \end{aligned} \tag{60.11}$$

где $C = (1/r_0)^{3/2}/\sqrt{\pi}$. Все эти функции вещественны.

Найдем из условия нормировки значения коэффициентов C_1 и C_2 в (60.9) и (60.10). Напишем условие нормировки для $\psi_s^{(0)}$:

$$1 = \int [\psi_s^{(0)}]^2\,dV_1\,dV_2 = C_1^2 \Big\{ \int [\psi_A(1)]^2\,dV_1 \int [\psi_B(2)]^2\,dV_2 +$$
$$+ 2\int \psi_A(1)\,\psi_B(1)\,dV_1 \int \psi_A(2)\,\psi_B(2)\,dV_2 +$$
$$+ \int [\psi_A(2)]^2\,dV_2 \int [\psi_B(1)]^2\,dV_1 \Big\}.$$

Первое и третье слагаемые равны единице. Во втором слагаемом сомножители отличаются лишь обозначе-

нием переменной интегрирования. Поэтому мы приходим к соотношению

$$1 = 2C_1^2\{1 + S^2\}, \tag{60.12}$$

где

$$S = \int \psi_A(1)\,\psi_B(1)\,dV_1 = \frac{1}{\pi r_0^3}\int e^{-(r_{A1}+r_{B1})/r_0}\,dV_1 \tag{60.13}$$

— величина, называемая *интегралом перекрывания пси-функций*. Эта величина характеризует степень неортогональности функций (60.4) и (60.7). Если бы эти функции были ортогональными, коэффициент C_1 в (60.9) был бы равен $1/\sqrt{2}$, что получается при $S = 0$ (см. (60.12)). Из (60.12) следует, что

$$C_1 = 1/\sqrt{2(1 + S^2)}. \tag{60.14}$$

Аналогичные выкладки дают для коэффициента C_2 в (60.10) значение

$$C_2 = 1/\sqrt{2(1 - S^2)}. \tag{60.15}$$

Согласно формуле (7.14)

$$\langle E\rangle = \int \psi^*\hat{H}\psi\,dV.$$

Если в состоянии ψ энергия имеет определенное значение E, то $\langle E\rangle$ равно этому значению, так что для стационарных состояний

$$E = \int \psi^*\hat{H}\psi\,dV. \tag{60.16}$$

Гайтлер и Лондон использовали для вычисления энергии основного состояния молекулы водорода формулу (60.16), причем в качестве ψ взяли функции (60.9) и (60.10), а в качестве $\hat{H}$ — определяемый формулой (60.1) оператор $\hat{H}_0$.

Для парасостояния имеем

$$E_s = \int \psi_s\hat{H}_0\psi_s\,dV_1\,dV_2 =$$

$$= \frac{1}{2(1+S^2)}\int [\psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_A(2)\,\psi_B(1)] \times$$

$$\times \hat{H}_0[\psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_A(2)\,\psi_B(1)]\,dV_1\,dV_2 =$$

$$=\frac{1}{2(1+S^2)}\left\{\int \psi_A(1)\,\psi_B(2)\,\hat{H}_0\psi_A(1)\,\psi_B(2)\,dV_1\,dV_2+\right.$$
$$+\int \psi_A(1)\,\psi_B(2)\,\hat{H}_0\psi_A(2)\,\psi_B(1)\,dV_1\,dV_2+$$
$$+\int \psi_A(2)\,\psi_B(1)\,\hat{H}_0\psi_A(1)\,\psi_B(2)\,dV_1\,dV_2+$$
$$\left.+\int \psi_A(2)\,\psi_B(1)\,\hat{H}_0\psi_A(2)\,\psi_B(1)\,dV_1\,dV_2\right\}.$$

Первый и четвертый интегралы отличаются лишь обозначениями переменных интегрирования, следовательно, они равны друг другу. То же относится ко второму и третьему интегралам. Поэтому можно написать

$$E_s=\frac{1}{1+S^2}\left\{\int \psi_A(1)\,\psi_B(2)\,\hat{H}_0\psi_A(1)\,\psi_B(2)\,dV_1\,dV_2+\right.$$
$$\left.+\int \psi_A(1)\,\psi_B(2)\,\hat{H}_0\psi_A(2)\,\psi_B(1)\,dV_1\,dV_2\right\}.$$

При вычислении интегралов примем во внимание, что

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2-\frac{e^2}{r_{A1}}\right)\psi_A(1)=E_0\psi_A(1),$$
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2-\frac{e^2}{r_{A2}}\right)\psi_A(2)=E_0\psi_A(2),$$
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2-\frac{e^2}{r_{B1}}\right)\psi_B(1)=E_0\psi_B(1),$$
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2-\frac{e^2}{r_{B2}}\right)\psi_B(2)=E_0\psi_B(2)$$

(см. (60.8)). С учетом этих соотношений

$$E_s=\frac{1}{1+S^2}\left\{2\int \psi_A(1)\,\psi_B(2)\,E_0\psi_A(1)\,\psi_B(2)\,dV_1\,dV_2+\right.$$
$$+\int \psi_A(1)\,\psi_B(2)\left[e^2\left(\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{R}-\frac{1}{r_{A2}}-\frac{1}{r_{B1}}\right)\right]\times$$
$$\times\,\psi_A(1)\,\psi_B(2)\,dV_1\,dV_2+$$
$$+\,2\int \psi_A(1)\,\psi_B(2)\,E_0\psi_A(2)\,\psi_B(1)\,dV_1\,dV_2+$$
$$+\int \psi_A(1)\,\psi_B(2)\left[e^2\left(\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{R}-\frac{1}{r_{A1}}-\frac{1}{r_{B2}}\right)\right]\times$$
$$\left.\times\,\psi_A(2)\,\psi_B(1)\,dV_1\,dV_2\right\}.$$

Вследствие того, что функции $\psi_A(1)$ и $\psi_B(2)$ нормированы на единицу, первый интеграл равен E_0. В соответствии с (60.13) третий интеграл равен S^2E_0. Поэтому можно написать, что

$$E_s = \frac{1}{1+S^2}\{2E_0 + 2S^2E_0 + Q + A\} = 2E_0 + \frac{Q+A}{1+S^2}, \tag{60.17}$$

где

$$Q = \int \psi_A^2(1)\,\psi_B^2(2)\left[e^2\left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}}\right)\right] dV_1\,dV_2 = \frac{e^2}{R} + \int \psi_A^2(1)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\psi_B^2(2)\,dV_1\,dV_2 - \int \psi_A^2(1)\,\frac{e^2}{r_{B1}}\,dV_1 - \int \psi_B^2(2)\,\frac{e^2}{r_{A2}}\,dV_2, \tag{60.18}$$

$$A = \int \psi_A(1)\,\psi_B(2)\left[e^2\left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}}\right)\right] \times \psi_A(2)\,\psi_B(1)\,dV_1\,dV_2 = \frac{e^2}{R}S^2 + \int \psi_A(1)\,\psi_B(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\psi_A(2)\,\psi_B(1)\,dV_1\,dV_2 - S\int \psi_A(1)\,\frac{e^2}{r_{A1}}\,\psi_B(1)\,dV_1 - S\int \psi_B(2)\,\frac{e^2}{r_{B2}}\,\psi_A(2)\,dV_2. \tag{60.19}$$

Аналогичные выкладки дают для энергии ортосостояния следующее выражение:

$$E_a = 2E_0 + \frac{Q-A}{1-S^2}. \tag{60.20}$$

Определяемую выражением (60.18) величину Q называют *интегралом кулоновского взаимодействия*. Первый член этого выражения дает энергию кулоновского взаимодействия ядер, второй член определяет среднее значение энергии кулоновского взаимодействия электронов (без учета корреляции, обусловленной симметрией пси-функций), третий член — среднюю энергию кулоновского взаимодействия находящегося в атоме A электрона 1 с ядром атома B (также без учета корреляции), четвертый член — аналогичную энергию для электрона 2 и ядра A. Численно третий и четвертый члены совпадают.

Определяемую выражением (60.19) величину A называют *обменной энергией*, так как она соответствует части кулоновского взаимодействия между электронами и ядрами, связанной с корреляцией в движении электронов, возникающей из-за симметризации пси-функций в соответствии с принципом Паули (ср. с (49.5) и (49.6)).

Величины Q и A являются функциями расстояния R между ядрами. На рис. 60.1 изображена зависимость энергий E_s и E_a от расстояния между ядрами R. Вычисления Q и A осуществлены с помощью функций (60.10). Штриховой линией показана экспериментальная кривая для парасостояния. Как следует из рисунка, согласие результатов Гайтлера и Лондона с экспериментальными данными является не очень хорошим, однако качественно особенности взаимодействия между атомами водорода в пара- и ортосостоянии описываются теоретическими кривыми правильно.

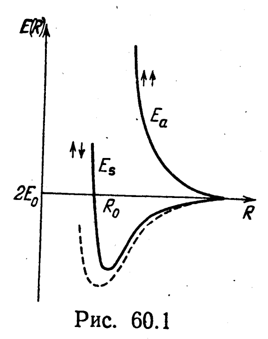


Рис. 60.1

Эти особенности заключаются в следующем. При сближении атомов водорода с антипараллельными спинами электронов энергия системы убывает вплоть до расстояния R_0, равного примерно 0,80 Å (экспериментальное значение равно 0,74 Å). При дальнейшем сближении ядер происходит резкое возрастание энергии. Наличие минимума на кривой энергии делает возможным образование молекулы. На кривой E_a нет минимума, вследствие чего два атома водорода с параллельными спинами электронов не могут образовать связанных состояний (при любом R атомы отталкиваются друг от друга). Таким образом, образование молекулы водорода возможно лишь в синглетном спиновом состоянии.

Мы уже отмечали, что теория Гайтлера и Лондона приводит к неудовлетворительному количественному согласию с опытом. Более точные результаты удалось получить с использованием вариационных методов.

Глава XI

ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

§ 61. Квантование электромагнитного поля

В § 67 тома 1 было показано, что электромагнитное поле в вакууме (такое поле мы будем называть свободным) можно охарактеризовать с помощью функции Лагранжа, плотность которой равна

$$L_0 = \frac{1}{8\pi}(\mathbf{E}^2 - \mathbf{B}^2) \tag{61.1}$$

(см. т. 1, формулу (67.8)). Перейдем от **E** и **B** к потенциалам поля **A** и φ. В случае свободного поля эти потенциалы всегда можно выбрать так, чтобы скалярный потенциал φ равнялся нулю, а векторный потенциал удовлетворял условию: $\nabla\mathbf{A} = 0$. В дальнейшем мы будем предполагать, что оба эти условия выполнены.

Согласно формулам (56.1) и (56.3) тома 1

$$\mathbf{B} = [\nabla\mathbf{A}], \quad \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}$$

($\varphi = 0$). Подставив эти значения в формулу (61.1), придем к следующему выражению для плотности функции Лагранжа электромагнитного поля:

$$L_0 = \frac{1}{8\pi}\left\{\frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}\right)^2 - [\nabla\mathbf{A}]^2\right\}. \tag{61.2}$$

Функцией Лагранжа в механике называется функция обобщенных координат q_i, обобщенных скоростей $\dot{q}_i$ и времени t: $L = L(q_i, \dot{q}_i, t)$. Сопоставление с (61.2) дает, что электромагнитное поле можно рассматривать как «механическую систему», обобщенными координатами которой являются значения потенциала **A** в разных точках пространства:

$$q_i(t) \to \mathbf{A}(x, y, z, t). \tag{61.3}$$

Таким образом, координаты точек пространства как бы нумеруют степени свободы поля. Отсюда следует, что электромагнитное поле представляет собой систему с бесконечно большим числом степеней свободы.

В механике обобщенный импульс определяется как

$$P_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i},$$

энергия — как

$$E = \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - L = \sum_i P_i \dot{q}_i - L$$

(см. т. 1, формулы (4.19) и (5.1)). Соответственно для обобщенного импульса и энергии поля получаются выражения

$$\mathbf{P} = \frac{\partial L}{\partial (\partial \mathbf{A}/\partial t)} = \frac{1}{4\pi c^2} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \tag{61.4}$$

$$E = \int \left(\frac{1}{4\pi c^2} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}\, dV - \int L_0\, dV =$$
$$= \int \left\{ \frac{1}{4\pi c^2} \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right)^2 - \frac{1}{8\pi c^2} \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{8\pi} [\nabla \mathbf{A}]^2 \right\} dV =$$
$$= \int \left\{ \frac{1}{8\pi c^2} \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{8\pi} [\nabla \mathbf{A}]^2 \right\} dV \tag{61.5}$$

(в соответствии с (61.3) суммирование по i заменяется интегрированием по координатам).

Функцию Гамильтона для электромагнитного поля мы получим, выразив E через определяемые формулой (61.4) обобщенные импульсы $\mathbf{P}(x, y, z, t)$ и обобщенные координаты $\mathbf{A}(x, y, z, t)$. Заменив в (61.5) $\partial \mathbf{A}/\partial t$ через $\mathbf{P}$, получим

$$H(\mathbf{P}, \mathbf{A}) = \int \left\{ 2\pi c^2 \mathbf{P}^2 + \frac{1}{8\pi} [\nabla \mathbf{A}]^2 \right\} dV. \tag{61.6}$$

Переход от классического описания к квантовому осуществляется, как и для обычных механических систем, путем замены $\mathbf{P}$ и $\mathbf{A}$ операторами, причем особенно удобным оказывается выражение этих операторов через рассмотренные в § 27 и 51 операторы рождения $\hat{a}^+$ и уничтожения $\hat{a}$. Однако прежде чем произвести такую замену, наложим на поле некоторые условия периодичности и представим его как су-

перпозицию плоских волн, т. е. осуществим преобразование Фурье для **A** и **P**.

Допустим, что поле заключено в большой кубический ящик с зеркальными стенками и ребром длины a. Поле в этом ящике будет обладать такими же свойствами как и поле во всем пространстве, подчиняющееся следующим условиям:

$$\mathbf{A}(x, y, z) = \mathbf{A}(x+a, y, z) = \mathbf{A}(x, y+a, z) = \mathbf{A}(x, y, z+a). \qquad (61.7)$$

При этих условиях потенциал можно разложить в ряд Фурье вместо интеграла Фурье. Тем самым мы добьемся того, что число степеней свободы будет хотя и бесконечно большим, но счетным.

Напишем преобразование Фурье для векторного потенциала

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{a^3}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{C}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{kr}}. \qquad (61.8)$$

Введя обозначение: $\mathbf{C}_{\mathbf{k}}(t) = c\sqrt{4\pi}\mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t)$ (c — скорость света), запишем (61.8) в виде

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = c\sqrt{\frac{4\pi}{a^3}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{kr}} \qquad (61.9)$$

(множитель $c\sqrt{4\pi}$ введен для упрощения последующих формул). Суммирование осуществляется по всему k-пространству. Каждое из слагаемых должно удовлетворять условию периодичности (61.7):

$$e^{i\mathbf{kr}} = e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}+a\mathbf{e}_x)} = e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}+a\mathbf{e}_y)} = e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}+a\mathbf{e}_z)}.$$

Отсюда

$$e^{ik_x a} = e^{ik_y a} = e^{ik_z a} = 1.$$

Следовательно, компоненты волнового вектора могут принимать лишь дискретные значения:

$$k_x = (2\pi/a)\, n_1, \quad k_y = (2\pi/a)\, n_2, \quad k_z = (2\pi/a)\, n_3, \qquad (61.10)$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа. Каждому слагаемому в (61.8) отвечают три числа n_1, n_2, n_3. Поскольку суммирование производится по всему k-пространству, каждое из этих чисел пробегает значения: $0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

Для выполнения условия $\nabla \mathbf{A} = 0$ нужно, чтобы этому условию удовлетворяло каждое слагаемое суммы (61.9) в отдельности. Следовательно,

$$\nabla (\mathbf{A_k} e^{i\mathbf{kr}}) = \mathbf{A_k} \nabla e^{i\mathbf{kr}} = \mathbf{A_k} i\mathbf{k} e^{i\mathbf{kr}} = i (\mathbf{A_k k}) e^{i\mathbf{kr}} = 0.$$

Отсюда вытекает, что $\mathbf{A_k k} = 0$, т. е. вектор $\mathbf{A_k}$ перпендикулярен к вектору $\mathbf{k}$ (волны поперечны). Выбрав два фиксированных, перпендикулярных к вектору $\mathbf{k}$ направления поляризации, можно представить $\mathbf{A_k}$ в виде суммы двух составляющих вдоль этих направлений: $\mathbf{A_k} = \mathbf{e_{k1}} A_{\mathbf{k}1} + \mathbf{e_{k2}} A_{\mathbf{k}2}$ ($\mathbf{e_{k1}}$ и $\mathbf{e_{k2}}$ — орты направлений, образующих с $\mathbf{k}$ правовинтовую систему).

Таким образом, выражение (61.9) можно записать в виде

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = c \sqrt{\frac{4\pi}{a^3}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} A_{\mathbf{k}\alpha}(t) e^{i\mathbf{kr}} \qquad (61.11)$$

(α принимает значения 1 и 2). Для вещественности векторного потенциала выражение (61.11) должно быть равно своему комплексно сопряженному. Воспользовавшись этим, запишем выражение для $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ в виде полусуммы выражения (61.11) и его комплексно сопряженного:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = c \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \left[A_{\mathbf{k}\alpha}(t) e^{i\mathbf{kr}} + A^*_{\mathbf{k}\alpha}(t) e^{-i\mathbf{kr}} \right]. \qquad (61.12)$$

При такой записи вещественность потенциала обеспечивается автоматически, без оговорок о свойствах величин $A_{\mathbf{k}\alpha}(t)$.

Для поля в вакууме векторный потенциал удовлетворяет уравнению

$$\nabla^2 \mathbf{A} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}.$$

Подставив в это уравнение функцию $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} A_{\mathbf{k}\alpha}(t) e^{i\mathbf{kr}}$, получим после сокращения на $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{kr}}$

$$\frac{\partial^2 A_{\mathbf{k}\alpha}}{\partial t^2} + \mathbf{k}^2 c^2 A_{\mathbf{k}\alpha} = 0,$$

откуда

$$A_{\mathbf{k}\alpha}(t) = A_{\mathbf{k}\alpha} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \qquad (61.13)$$

(из двух возможных знаков в показателе экспоненты мы взяли знак минус). Здесь $A_{\mathbf{k}\alpha}$ — постоянная, вообще говоря, комплексная величина, а частота определяется формулой

$$\omega_{\mathbf{k}}^2 = \mathbf{k}^2 c^2. \tag{61.14}$$

Соответственно

$$\overset{*}{A}_{\mathbf{k}\alpha}(t) = \overset{*}{A}_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\omega_{\mathbf{k}} t}. \tag{61.15}$$

Таким образом, произведя преобразование Фурье, мы по существу разложили потенциал по плоским волнам вида $e^{\pm i(\omega_{\mathbf{k}} t - \mathbf{kr})}$.

Согласно формуле (61.4) разложение по плоским волнам обобщенного импульса можно получить, продифференцировав выражение (61.12) по t. С учетом (61.13) и (61.15) получим

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \\ = \frac{1}{4\pi c^2} c \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \left[-i\omega_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}\alpha}(t) e^{i\mathbf{kr}} + i\omega_{\mathbf{k}} \overset{*}{A}_{\mathbf{k}\alpha}(t) e^{-i\mathbf{kr}} \right].$$

Введя обозначение

$$P_{\mathbf{k}\alpha}(t) = \omega_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}\alpha}(t), \tag{61.16}$$

приведем полученное выражение к виду

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \frac{-i}{4c\sqrt{\pi a^3}} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \left[P_{\mathbf{k}\alpha}(t) e^{i\mathbf{kr}} - P^*_{\mathbf{k}\alpha}(t) e^{-i\mathbf{kr}} \right]. \tag{61.17}$$

Легко убедиться в том, что выражение (61.17) совпадает со своим комплексно сопряженным и, следовательно, является вещественным.

Подставив (61.12) и (61.17) в выражение (61.6), получим классическую функцию Гамильтона для электромагнитного поля

$$H(\mathbf{P}, \mathbf{A}) = \frac{-1}{8a^3} \int \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \mathbf{k}', \alpha'} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'} \left\{ P_{\mathbf{k}\alpha} P_{\mathbf{k}'\alpha'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}} - \right. \\ - P_{\mathbf{k}\alpha} P^*_{\mathbf{k}'\alpha'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} - P^*_{\mathbf{k}\alpha} P_{\mathbf{k}'\alpha'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} + \\ \left. + \overset{*}{P}_{\mathbf{k}\alpha} \overset{*}{P}_{\mathbf{k}'\alpha'} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}} \right\} dV + \\ + \frac{1}{8a^3} \int c^2 \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \mathbf{k}', \alpha'} \left\{ A_{\mathbf{k}\alpha} A_{\mathbf{k}'\alpha'} [\nabla, \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{kr}}] \times \right.$$

$$\times [\nabla, \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}] + A_{\mathbf{k}\alpha} A^*_{\mathbf{k}'\alpha'} [\nabla, \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}] [\nabla, \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}] + \\ + A^*_{\mathbf{k}\alpha} A_{\mathbf{k}'\alpha'} [\nabla, \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}] [\nabla, \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}] + \\ + A^*_{\mathbf{k}\alpha} A^*_{\mathbf{k}'\alpha'} [\nabla, \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}] [\nabla, \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}] \} dV = \mathcal{I}_1 + \mathcal{I}_2. \tag{61.18}$$

Величины $P_{\mathbf{k}\alpha}$ и $A_{\mathbf{k}\alpha}$ являются функциями t, это не указано явно, чтобы не усложнять записи.

Вычислим сначала интеграл $\mathcal{I}_1$. После изменения последовательности операций интегрирования и суммирования $\mathcal{I}_1$ превратится в сумму слагаемых, которые содержат интегралы вида

$$\mathcal{I} = \int e^{\pm i(\mathbf{k} \pm \mathbf{k}')\mathbf{r}} dV. \tag{61.19}$$

С учетом (61.10)

$$\mathcal{I} = \int_0^a \exp[\pm i (2\pi/a)(n_1 \pm n_1') x]\, dx \times \\ \times \int_0^a \exp[\pm i (2\pi/a)(n_2 \pm n_2') y]\, dy \times \\ \times \int_0^a \exp[\pm i (2\pi/a)(n_3 \pm n_3') z]\, dz.$$

Это выражение отлично от нуля (причем равно a^3) лишь в случае, если $n_1 \pm n_1' = n_2 \pm n_2' = n_3 \pm n_3' = 0$, т. е. $\mathbf{k} \pm \mathbf{k}' = 0$. Соответственно в тех суммах, в которых в показателе экспоненты стоит $\mathbf{k} + \mathbf{k}'$, будут отличны от нуля лишь слагаемые с $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$, а в тех суммах, в которых стоит $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$, — слагаемые с $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$. Поэтому

$$\mathcal{I}_1 = \frac{-1}{8} \sum_{\mathbf{k}, \alpha, \alpha'} \{\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_{-\mathbf{k}\alpha'} P_{\mathbf{k}\alpha} P_{-\mathbf{k}\alpha'} - \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha'} P_{\mathbf{k}\alpha} P^*_{\mathbf{k}\alpha'} - \\ - \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha'} P^*_{\mathbf{k}\alpha} P_{\mathbf{k}\alpha'} + \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_{-\mathbf{k}\alpha'} P^*_{\mathbf{k}\alpha} P^*_{-\mathbf{k}\alpha'}\}$$

(a^3 сократился).

Теперь воспользуемся тем, что $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'}$, а $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_{-\mathbf{k}\alpha'} = -\delta_{\alpha\alpha'}$. В результате выражение для $\mathcal{I}_1$ упростится следующим образом (мы возвращаемся

к полной записи функций $P_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ и $A_{\mathbf{k}\alpha}(t)$):

$$\mathcal{I}_1 = \frac{1}{8}\sum_{\mathbf{k},\,\alpha}\{P_{\mathbf{k}\alpha}(t)P_{-\mathbf{k}\alpha}(t) + 2P_{\mathbf{k}\alpha}(t)P^*_{\mathbf{k}\alpha}(t) + + P^*_{\mathbf{k}\alpha}(t)P^*_{-\mathbf{k}\alpha}(t)\}. \quad (61.20)$$

Прежде чем приступить к вычислению интеграла $\mathcal{I}_2$, найдем значения содержащихся в подынтегральном выражении векторных произведений. По формуле (XI. 28) тома 1 находим, что

$$[\nabla,\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}e^{\pm i\mathbf{kr}}] = [\nabla e^{\pm i\mathbf{kr}},\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}] = \pm ie^{\pm i\mathbf{kr}}[\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}].$$

Соответственно

$$[\nabla,\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}e^{\pm i\mathbf{kr}}][\nabla,\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'}e^{\pm i\mathbf{k}'\mathbf{r}}] = = -e^{\pm i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}}[\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}][\mathbf{k}',\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'}], \quad (61.21)$$

$$[\nabla,\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}e^{\pm i\mathbf{kr}}][\nabla,\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'}e^{\mp i\mathbf{k}'\mathbf{r}}] = = e^{\pm i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}}[\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}][\mathbf{k}',\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'}]. \quad (61.22)$$

После подстановки этих значений в (61.18) и изменения последовательности операций интегрирования и суммирования в выражении для $\mathcal{I}_2$ появятся интегралы вида (61.19). Эти интегралы будут отличны от нуля (причем равны a^3) для произведений типа (61.21) при $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$, а для произведений типа (61.22) — при $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$. Следовательно, для $\mathcal{I}_2$ получается следующее выражение:

$$\mathcal{I}_2 = \frac{c^2}{8}\sum_{\mathbf{k},\,\alpha,\,\alpha'}\{-A_{\mathbf{k}\alpha}A_{-\mathbf{k}\alpha'}[\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}][-\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{-\mathbf{k}\alpha'}] + + A_{\mathbf{k}\alpha}A^*_{\mathbf{k}\alpha'}[\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}][\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha'}] + A^*_{\mathbf{k}\alpha}A_{\mathbf{k}\alpha'}[\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}][\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha'}] - - A^*_{\mathbf{k}\alpha}A^*_{-\mathbf{k}\alpha'}[\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}][-\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{-\mathbf{k}\alpha'}]\}. \quad (61.23)$$

При $\alpha' \neq \alpha$ векторные произведения взаимно перпендикулярны, так что их скалярное произведение равно нулю. Поэтому в (61.23) нужно оставить только слагаемые, в которых $\alpha' = \alpha$. Приняв во внимание, что $\mathbf{e}_{-\mathbf{k}\alpha} = -\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}$, получим

$$[\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}][\pm\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{\pm\mathbf{k}\alpha}] = [\mathbf{k},\ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}]^2 = \mathbf{k}^2\mathbf{e}^2_{\mathbf{k}\alpha} - (\mathbf{k}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha})^2 = \mathbf{k}^2$$

(см. т. 1, формулу (VI.6), $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}$ перпендикулярен к $\mathbf{k}$).

Итак, все отличные от нуля произведения векторных произведений в (61.23) имеют одинаковое значение,

равное $\mathbf{k}^2$. Учтя, что $c^2\mathbf{k}^2=\omega_\mathbf{k}^2$ (см. (61.14)), представим $\mathcal{J}_2$ в виде

$$\mathcal{J}_2=\frac{1}{8}\sum_{\mathbf{k},\,\alpha}\omega_\mathbf{k}^2\{-A_{\mathbf{k}\alpha}(t)A_{-\mathbf{k}\alpha}(t)+ \\ +2A_{\mathbf{k}\alpha}(t)A_{\mathbf{k}\alpha}^*(t)-A_{\mathbf{k}\alpha}^*(t)A_{-\mathbf{k}\alpha}^*(t)\}. \quad (61.24)$$

Чтобы получить функцию (61.18), нужно сложить выражения (61.20) и (61.24). При этом первые и третьи члены в этих суммах взаимно уничтожатся (это следует из (61.16)). Следовательно,

$$H(\mathbf{P},\,\mathbf{A})=\frac{1}{4}\sum_{\mathbf{k},\,\alpha}\{P_{\mathbf{k}\alpha}(t)P_{\mathbf{k}\alpha}^*(t)+\omega_\mathbf{k}^2A_{\mathbf{k}\alpha}(t)A_{\mathbf{k}\alpha}^*(t)\}. \quad (61.25)$$

Сопоставим комплексным величинам $A_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ и $P_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ вещественные переменные

$$q_{\mathbf{k}\alpha}(t)=\frac{1}{2}[A_{\mathbf{k}\alpha}(t)+A_{\mathbf{k}\alpha}^*(t)], \quad (61.26)$$

$$p_{\mathbf{k}\alpha}(t)=\frac{-i}{2}[P_{\mathbf{k}\alpha}(t)-P_{\mathbf{k}\alpha}^*(t)]. \quad (61.27)$$

Очевидно, что $q_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ представляет собой вещественную часть $A_{\mathbf{k}\alpha}(t)$, а $p_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ — мнимую часть $P_{\mathbf{k}\alpha}(t)$. Такое определение $p_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ обусловлено тем, что в выражение (61.17) величины $P_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ входят, будучи умноженными на $-i$. Поэтому мнимая часть $P_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ играет по отношению к обобщенному импульсу поля $\mathbf{P}(\mathbf{r},\,t)$ такую же роль, какую вещественная часть $A_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ играет по отношению к обобщенной координате поля $\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)$.

Поскольку $P_{\mathbf{k}\alpha}(t)=\omega_\mathbf{k}A_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ (см. (61.16)), выражение (61.27) можно представить в виде

$$p_{\mathbf{k}\alpha}(t)=-i\omega_\mathbf{k}[A_{\mathbf{k}\alpha}(t)-A_{\mathbf{k}\alpha}^*(t)]. \quad (61.28)$$

Из (61.26) и (61.28) следует, что

$$A_{\mathbf{k}\alpha}(t)=q_{\mathbf{k}\alpha}+i\frac{p_{\mathbf{k}\alpha}}{\omega_\mathbf{k}}, \qquad A_{\mathbf{k}\alpha}^*(t)=q_{\mathbf{k}\alpha}-i\frac{p_{\mathbf{k}\alpha}}{\omega_\mathbf{k}}. \quad (61.29)$$

Умножив эти выражения на $\omega_\mathbf{k}$, найдем, что

$$P_{\mathbf{k}\alpha}(t)=\omega_\mathbf{k}q_{\mathbf{k}\alpha}+ip_{\mathbf{k}\alpha}, \quad P_{\mathbf{k}\alpha}^*(t)=\omega_\mathbf{k}q_{\mathbf{k}\alpha}-ip_{\mathbf{k}\alpha}. \quad (61.30)$$

Выразив в (61.25) P, P^*, A и A^* через q и p в соответствии с (61.29) и (61.30), придем после несложных преобразований к формуле

$$H(p_{\mathbf{k}\alpha}, q_{\mathbf{k}\alpha}) = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\alpha}(p_{\mathbf{k}\alpha}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 q_{\mathbf{k}\alpha}^2). \qquad (61.31)$$

Из (61.31) вытекает, что классическая функция Гамильтона для электромагнитного поля представляет собой сумму независимых слагаемых вида

$$H_{\mathbf{k}\alpha} = \frac{1}{2}(p_{\mathbf{k}\alpha}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 q_{\mathbf{k}\alpha}^2), \qquad (61.32)$$

совпадающих с функцией Гамильтона для гармонического осциллятора с массой, равной единице. Таким образом, мы приходим к выводу, что электромагнитное поле может быть представлено как совокупность бесконечно большого числа гармонических осцилляторов.

Переход от классического описания к квантовому осуществляется путем замены величин $p_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ и $q_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ операторами $\hat{p}_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ и $\hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}(t)$, которые подчиняются тем же перестановочным соотношениям, что и операторы обычных координат и импульсов:

$$\begin{gathered}[\hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}, \hat{q}_{\mathbf{k}'\alpha'}] = 0, \quad [\hat{p}_{\mathbf{k}\alpha}, \hat{p}_{\mathbf{k}'\alpha'}] = 0, \\ [\hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}, \hat{p}_{\mathbf{k}'\alpha'}] = i\hbar\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\alpha\alpha'}\end{gathered} \qquad (61.33)$$

(ср. с (16.3)). В соответствии с (61.29) и (61.30) величины A и P превратятся при этом в операторы

$$\hat{A}_{\mathbf{k}\alpha}(t) = \hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}(t) + i\frac{\hat{p}_{\mathbf{k}\alpha}(t)}{\omega_{\mathbf{k}}}, \qquad (61.34)$$

$$\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}(t) = \omega_{\mathbf{k}}\hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}(t) + i\hat{p}_{\mathbf{k}\alpha}(t). \qquad (61.35)$$

Комплексному сопряжению величин соответствует эрмитово сопряжение операторов. Поэтому величины $A_{\mathbf{k}\alpha}^*(t)$ и $P_{\mathbf{k}\alpha}^*(t)$ должны быть заменены операторами:

$$\hat{A}_{\mathbf{k}\alpha}^+(t) = \hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}^+(t) - i\frac{\hat{p}_{\mathbf{k}\alpha}^+(t)}{\omega_{\mathbf{k}}}, \qquad (61.36)$$

$$\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}^+(t) = \omega_{\mathbf{k}}\hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}^+(t) - i\hat{p}_{\mathbf{k}\alpha}^+(t) \qquad (61.37)$$

(см. (10.13)). Заметим, что формулы (61.36) и (61.37) получаются путем замены в выражении (61.29) для

$A^*_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ и в выражении (61.30) для $P^*_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ переменных q и p операторами (с последующим учетом того, что $\hat{q} = \hat{q}^+$ и $\hat{p} = \hat{p}^+$).

В дальнейшем для упрощения записей мы не всегда будем указывать явную зависимость от времени операторов $\hat{A}_{\mathbf{k}\alpha}(t)$, $\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}(t)$, $\hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ и $\hat{p}_{\mathbf{k}\alpha}(t)$. Однако следует помнить, что эта зависимость существует.

Как мы уже отмечали, гамильтониан (61.31) целесообразно преобразовать к представлению чисел заполнения (см. § 50), т. е. выразить через операторы уничтожения и рождения частиц (см. § 27 и 51). Эти операторы определяются выражениями, аналогичными (27.1):

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar}}\,\hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}(t) + \frac{i}{\sqrt{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}}\,\hat{p}_{\mathbf{k}\alpha}(t)\right\},$$
$$\hat{a}^+_{\mathbf{k}\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar}}\,\hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}(t) - \frac{i}{\sqrt{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}}\,\hat{p}_{\mathbf{k}\alpha}(t)\right\}. \qquad (61.38)$$

Очевидно, что все соотношения коммутации, полученные в § 27 для операторов (27.1), справедливы и для операторов (61.38). В частности,

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}, \hat{a}^+_{\mathbf{k}\alpha}] = \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}^+_{\mathbf{k}\alpha} - \hat{a}^+_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} = 1, \qquad (61.39)$$

$$\frac{1}{2}\left(\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}^+_{\mathbf{k}\alpha} + \hat{a}^+_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}\right) = \hat{a}^+_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2}. \qquad (61.40)$$

Сравнение выражений (61.34) и (61.36) с формулами (61.38) дает, что

$$\hat{A}_{\mathbf{k}\alpha}(t) = \sqrt{2\hbar/\omega_{\mathbf{k}}}\,\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}(t),$$
$$\hat{A}^+_{\mathbf{k}\alpha}(t) = \sqrt{2\hbar/\omega_{\mathbf{k}}}\,\hat{a}^+_{\mathbf{k}\alpha}(t). \qquad (61.41)$$

Подставив эти значения в (61.12), получим оператор векторного потенциала поля в представлении чисел заполнения

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = c\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{a^3}}\sum_{\mathbf{k},\alpha}\frac{\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}}\left\{\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}(t)e^{i\mathbf{kr}} + \hat{a}^+_{\mathbf{k}\alpha}(t)e^{-i\mathbf{kr}}\right\}. \qquad (61.42)$$

Решив систему уравнений (61.38) относительно $\hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}$ и $\hat{p}_{\mathbf{k}\alpha}$, получим выражения этих операторов в

представлении чисел заполнения

$$\hat{q}_{\mathbf{k}\alpha} = \sqrt{\hbar/2\omega_{\mathbf{k}}}\,(\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha} + \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}),$$
$$\hat{p}_{\mathbf{k}\alpha} = i\sqrt{\hbar\omega_{\mathbf{k}}/2}\,(\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha} - \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}). \qquad (61.43)$$

Произведя в (61.31) замену величин p и q операторами, получим следующее выражение для гамильтониана свободного электромагнитного поля:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\,\alpha}(\hat{p}^2_{\mathbf{k}\alpha} + \omega^2_{\mathbf{k}}\hat{q}^2_{\mathbf{k}\alpha}).$$

Подставив сюда выражения (61.43) для $\hat{p}$ и $\hat{q}$, получим гамильтониан поля в представлении чисел заполнения

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\,\alpha}\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{4}\,[(\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha} + \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha})(\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha} + \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}) -$$
$$- (\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha} - \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha})(\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha} - \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha})] = \sum_{\mathbf{k},\,\alpha}\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2}\,(\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha} + \hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}).$$

Воспользовавшись соотношением (61.40), представим гамильтониан в виде

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\,\alpha}\hbar\omega_{\mathbf{k}}\,(\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} + 1/2). \qquad (61.44)$$

Напомним, что суммирование ведется по всем значениям волнового вектора $\mathbf{k}$ и двум значениям поляризации.

Оператор (61.44) отличается от полученного в § 51 гамильтониана (51.45) для системы бозонов лишь постоянным слагаемым, равным $\hbar\omega_{\mathbf{k}}/2$. Отсюда заключаем, что свободное электромагнитное поле представляет собой систему бозонов. Эти бозоны называются *фотонами.*

Подставив в уравнение $\hat{H}\psi = E\psi$ выражение (61.44) для $\hat{H}$, получим

$$\sum_{\mathbf{k},\,\alpha}\hbar\omega_{\mathbf{k}}\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}\psi + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\,\alpha}\hbar\omega_{\mathbf{k}}\psi = E\psi. \qquad (61.45)$$

Согласно (51.26) $\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}\psi = n_{\mathbf{k}\alpha}\psi$, где $n_{\mathbf{k}\alpha}$ — число фотонов с данными значениями $\mathbf{k}$ и α. С учетом этого из (61.45) получается следующее выражение для

энергии электромагнитного поля:

$$E = \sum_{\mathbf{k},\alpha} n_{\mathbf{k}\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k},\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}}/2. \qquad (61.46)$$

Из (61.46) заключаем, что энергия фотона равна $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$. Кроме того, из (61.46) вытекает, что даже при отсутствии фотонов (т. е. если все $n_{\mathbf{k}\alpha}$ равны нулю) энергия поля имеет отличное от нуля значение, равное

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}}/2. \qquad (61.47)$$

Величина (61.47) носит название *энергии нулевых колебаний* электромагнитного поля, а состояние поля, при котором все $n_{\mathbf{k}\alpha}$ равны нулю, называется *вакуумом.* Так как число слагаемых в (61.47) бесконечно велико, E_0 оказывается бесконечно большой. Для большинства процессов взаимодействия поля с веществом существенна лишь разность энергий двух состояний системы вещество — поле. Поэтому наличие в энергии бесконечно большого постоянного слагаемого в этих процессах не проявляется. Однако существование нулевых колебаний сказывается на некоторых процессах и приводит хотя и к очень малым, но наблюдаемым эффектам.

Найдем оператор импульса электромагнитного поля. Из классической электродинамики известно, что импульс плоской волны $e^{i\mathbf{kr}}$ с поляризацией α равен

$$\mathbf{p}_{\mathbf{k}\alpha} = \frac{\mathbf{k}}{k}\frac{E_{\mathbf{k}\alpha}}{c} = \mathbf{k}\frac{E_{\mathbf{k}\alpha}}{\omega_{\mathbf{k}}},$$

где $E_{\mathbf{k}\alpha}$ — энергия волны. Следовательно, полный импульс поля определяется выражением

$$\mathbf{p} = \sum_{\mathbf{k},\alpha} (\mathbf{k}/\omega_{\mathbf{k}}) E_{\mathbf{k}\alpha}.$$

Перейдя к операторам, получим

$$\hat{\mathbf{p}} = \sum_{\mathbf{k},\alpha} (\mathbf{k}/\omega_{\mathbf{k}}) \hat{H}_{\mathbf{k}\alpha} = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \hbar\mathbf{k} \left(\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} + 1/2\right). \qquad (61.48)$$

Из уравнения $\hat{\mathbf{p}}\psi = \mathbf{p}\psi$ получаем (ср. с (61.45)) для импульса поля выражение

$$\mathbf{p} = \sum_{\mathbf{k},\alpha} n_{\mathbf{k}\alpha}\hbar\mathbf{k} + \sum_{\mathbf{k},\alpha} \hbar\mathbf{k}/2,$$

из которого следует, что импульс фотона равен $\hbar\mathbf{k}$.

Бозоны, к числу которых относятся фотоны, имеют целочисленный (или нулевой) спин. Спин фотона равен единице. Понятие спина как углового момента покоящейся частицы к фотону, очевидно, неприменимо. Поэтому под спином фотона понимается наименьшее из возможных значений его углового момента. Как раз это наименьшее значение и равно единице.

Пси-функция электромагнитного поля (или, как обычно говорят, амплитуда состояния поля) в представлении чисел заполнения имеет вид

$$\psi = \psi(n_{\mathbf{k}_1 1},\ n_{\mathbf{k}_1 2},\ n_{\mathbf{k}_2 1},\ n_{\mathbf{k}_2 2},\ \ldots). \qquad (61.49)$$

§ 62. Взаимодействие электромагнитного поля с заряженной частицей

Будем считать, что скорость частицы мала по сравнению с c. В этом случае частица описывается нерелятивистским гамильтонианом (32.6). Если откалибровать поле так, чтобы выполнялись условия

$$\varphi = 0, \quad \nabla \mathbf{A} = 0,$$

то выражение (32.6) примет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_0}\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{e}{m_0 c}\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{A}} + \frac{e^2}{2m_0 c}\hat{\mathbf{A}}^2. \qquad (62.1)$$

Напомним, что при указанной калибровке операторы $\hat{\mathbf{p}}$ и $\hat{\mathbf{A}}$ коммутируют друг с другом:

$$[\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{A}}] = 0 \qquad (62.2)$$

(см. (32.5)). Поэтому порядок сомножителей во втором члене выражения (62.1) безразличен.

Гамильтониан системы «поле + частица» запишется следующим образом:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_0}\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{e}{m_0 c}\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{A}} + \frac{e^2}{2m_0 c}\hat{\mathbf{A}}^2 + \hat{H}_{\text{поля}}. \qquad (62.3)$$

Первое слагаемое в этом выражении содержит только величины, характеризующие частицу, поэтому его можно обозначить $\hat{H}_{\text{частицы}}$. Последнее слагаемое содержит только величины, характеризующие поле. Второе и третье слагаемые содержат как величины,

характеризующие частицу, e, m_0, $\mathbf{p}$, так и величину, характеризующую поле, $\mathbf{A}$. Следовательно, эти два слагаемых представляют собой оператор взаимодействия частицы с полем

$$\hat{V} = -\frac{e}{m_0 c}\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{A}} + \frac{e^2}{2m_0 c^2}\hat{\mathbf{A}}^2 = \hat{V}_1 + \hat{V}_2. \qquad (62.4)$$

Оператор $\hat{V}$ определяет процессы взаимодействия частицы с полем, которые могут заключаться либо в рождении фотонов (т. е. в испускании фотонов частицей), либо в уничтожении фотонов (т. е. в поглощении фотонов частицей).

Рассматривая $\hat{V}$ как слабое возмущение, воспользуемся для исследования процессов испускания и поглощения фотонов теорией возмущений. Соответственно вычисление вероятностей этих процессов будет сведено к вычислению матричных элементов оператора (62.4).

Невозмущенный гамильтониан распадается на два независимых слагаемых:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{частицы}} + \hat{H}_{\text{поля}}.$$

Поэтому пси-функции невозмущенной задачи можно представить как произведение двух функций, первая из которых описывает частицу, вторая — поле:

$$\psi^{(0)} = \psi^{(0)}_{\text{частицы}} \cdot \psi^{(0)}_{\text{поля}} \qquad (62.5)$$

(ср. с (46.2) и (46.3)).

Согласно (61.42) оператор $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t)$ в представлении чисел заполнения определяется выражением

$$\hat{\mathbf{A}} = c\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{a^3}}\sum_{\mathbf{k},\alpha}\frac{\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}}\left(\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}\right) = \sum_{\mathbf{k},\alpha}\left(\mathbf{C}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} + \mathbf{C}^{*}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}\right), \qquad (62.6)$$

где

$$\mathbf{C}_{\mathbf{k}\alpha} = c\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{a^3}}\frac{\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \qquad (62.7)$$

Для системы бозонов отличны от нуля только матричные элементы:

$$\langle \ldots, n_{\mathbf{k}\alpha} - 1, \ldots \mid \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} \mid \ldots, n_{\mathbf{k}\alpha}, \ldots \rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}\alpha}}, \tag{62.8}$$

$$\langle \ldots, n_{\mathbf{k}\alpha} + 1, \ldots \mid \hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha} \mid \ldots, n_{\mathbf{k}\alpha}, \ldots \rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}\alpha} + 1} \tag{62.9}$$

(см. формулы (51.33) и (51.34)). Соответствующие матрицы выглядят следующим образом:

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{pmatrix}, \tag{62.10}$$

$$\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{pmatrix}. \tag{62.11}$$

В этих матрицах номер строки совпадает с числом частиц в конечном состоянии, номер столбца — с числом частиц в начальном состоянии. Следовательно, отличные от нуля элементы матрицы $\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}$ отвечают переходам:

1 частица → 0 частиц, 2 частицы → 1 частица и т. д., а элементы матрицы $\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}$ — переходам:

0 частиц → 1 частица, 1 частица → 2 частицы и т. д. Таким образом, оператор $\hat{V}_1$ (см. (62.4)) в первом приближении описывает однофотонные переходы, т. е. процессы испускания или поглощения одного фотона. Оператор $\hat{\mathbf{A}}^2$ имеет вид (см. (62.6))

$$\hat{\mathbf{A}}^2 = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \left(\mathbf{C}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} + \mathbf{C}^*_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}\right) \sum_{\mathbf{k}',\alpha'} \left(\mathbf{C}_{\mathbf{k}'\alpha'}\hat{a}_{\mathbf{k}'\alpha'} + \mathbf{C}^*_{\mathbf{k}'\alpha'}\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}',\alpha'}\right) =$$
$$= \sum_{\mathbf{k},\alpha,\mathbf{k}',\alpha'} \left(\mathbf{C}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{C}'_{\mathbf{k}'\alpha'}\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}_{\mathbf{k}'\alpha'} + \mathbf{C}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{C}^*_{\mathbf{k}'\alpha'}\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}'\alpha'} + \right.$$
$$\left. + \mathbf{C}^*_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{C}_{\mathbf{k}'\alpha'}\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}_{\mathbf{k}'\alpha'} + \mathbf{C}^*_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{C}^*_{\mathbf{k}'\alpha'}\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}'\alpha'}\right). \tag{62.12}$$

Матрицы операторов $\hat{a}_{\mathbf{k}'\alpha'}$ и $\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}'\alpha'}$ имеют такой же вид, как и матрицы операторов $\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}$ и $\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}$.

Перемножив матрицы (62.10) и (62.11), получим

$$\hat{a}\hat{a}=\begin{bmatrix} 0 & 0 & \sqrt{1\cdot 2} & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2\cdot 3} & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3\cdot 4} & \ldots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix},$$

$$\hat{a}^+\hat{a}^+=\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & \ldots \\ \sqrt{1\cdot 2} & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & \sqrt{2\cdot 3} & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & \sqrt{3\cdot 4} & \ldots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix},\qquad (62.13)$$

$$\hat{a}\hat{a}^+=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & 2 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 3 & \ldots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix},\quad \hat{a}^+\hat{a}=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 2 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & 3 & \ldots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}. \qquad (62.14)$$

Заметим, что из (62.14) следует, что разность $\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a}$ равна единичной матрице (см. (61.39)).

Напомним, что номер строки равен числу частиц в конечном состоянии, а номер столбца — числу частиц в начальном состоянии. Следовательно, отличные от нуля элементы матрицы $\hat{a}\hat{a}$ отвечают переходам:

2 частицы → 0 частиц, 3 частицы → 1 частица и т. д., элементы матрицы $\hat{a}^+\hat{a}^+$ — переходам:

0 частиц → 2 частицы, 1 частица → 3 частицы и т. д., элементы матрицы $\hat{a}\hat{a}^+$ — переходам:

0 частиц → 0 частиц, 1 частица → 1 частица и т. д., и, наконец, элементы матрицы $\hat{a}^+\hat{a}$ — переходам:

1 частица → 1 частица, 2 частицы → 2 частицы и т. д.

Таким образом, матрица $\hat{\mathbf{A}}^2$, а следовательно и оператор $\hat{V}_2$, (см. (62.4)) описывает двухфотонные переходы: одновременное испускание или поглощение двух фотонов (слагаемые в (62.12), отвечающие матрицам (62.13)), а также процессы, при которых од-

новременно испускается один фотон и поглощается другой, в результате чего число фотонов остается неизменным (слагаемые, отвечающие матрицам (62.14)).

Выше мы видели, что оператор $\hat{V}_1$ в первом приближении описывает однофотонные процессы. Только во втором приближении теории возмущений, когда начинают играть роль квадраты матричных элементов, оператор $\hat{V}_1$ дает вклад в двухфотонные переходы. Оператор же $\hat{V}_2$ дает отличную от нуля вероятность двухфотонных переходов уже в первом приближении.

Оператор (62.4) можно рассматривать как слабое возмущение лишь при малом **A**. Следовательно, числовое значение $|\mathbf{A}^2|$ много меньше числового значения $|\mathbf{A}|$. Отсюда заключаем, что вероятность двухфотонных переходов мала по сравнению с вероятностью однофотонных переходов.

§ 63. Однофотонные процессы

Исследуем однофотонные процессы, происходящие в системе «электрон — поле». Заряд электрона равен $-e$, поэтому оператор, ответственный за однофотонные переходы (см. $\hat{V}_1$ в (62,4)), имеет вид

$$\hat{V} = \frac{e}{m_e c}\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{A}}. \tag{63.1}$$

Согласно (62.5) пси-функция невозмущенной системы распадается на два множителя:

$$\psi^{(0)} = \psi^{(0)}_{\text{электрона}} \cdot \psi^{(0)}_{\text{поля}}. \tag{63.2}$$

Функцию $\psi^{(0)}_{\text{электрона}}$ мы возьмем в координатном представлении, функцию $\psi^{(0)}_{\text{поля}}$ — в представлении чисел заполнения. Соответственно надо взять оператор $\hat{\mathbf{p}}$ в координатном представлении, а оператор $\hat{\mathbf{A}}$ — в представлении чисел заполнения.

При вычислении матричного элемента $\langle\psi_1^{(0)}|\hat{V}\psi_2^{(0)}\rangle$ придется выполнять как интегрирование по координатам, так и операции над числами заполнения. Мы будем сначала производить операции над числами заполнения, а затем осуществлять интегрирование по координатам.

Рассмотрим процесс, сопровождающийся испусканием фотона частоты $\omega_{\mathbf{k}}$ и поляризации α, а также переходом электрона из состояния 2 в состояние 1. Этому процессу отвечает матричный элемент:

$$\langle 1,\ n_{\mathbf{k}\alpha}+1\,|\,\hat{\hat{V}}\,|\,2,\ n_{\mathbf{k}\alpha}\rangle = \\ = \left\langle \psi^{(0)}_{\text{эл}\,1}\psi^{(0)}_{\text{поля}}\left(n_{\mathbf{k}\alpha}+1\right)\left|\frac{e}{m_e c}\,\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{A}}\right|\psi^{(0)}_{\text{эл}\,2}\psi^{(0)}_{\text{поля}}\left(n_{\mathbf{k}\alpha}\right)\right\rangle. \quad (63.3)$$

Выполнив операции над числами заполнения, получим множитель, который, согласно (62.6) и (62.11), равен

$$\left\langle \ldots, n_{\mathbf{k}\alpha}+1, \ldots \left| c\sqrt{2\pi\hbar/a^3\omega_{\mathbf{k}}}\,\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}e^{-i\mathbf{kr}}\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\alpha}\right| \ldots, n_{\mathbf{k}\alpha}, \ldots\right\rangle = \\ = c\sqrt{2\pi\hbar\left(n_{\mathbf{k}\alpha}+1\right)/a^2\omega_{\mathbf{k}}}\,\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}e^{-i\mathbf{kr}}.$$

Подставив это выражение в (63.3) и записав скалярное произведение функций в виде интеграла, получим

$$\langle 1,\ n_{\mathbf{k}\alpha}+1\,|\,\hat{V}\,|\,2,\ n_{\mathbf{k}\alpha}\rangle = \\ = \left(e/m_e\right)\sqrt{2\pi\hbar\left(n_{\mathbf{k}\alpha}+1\right)/a^3\omega_{\mathbf{k}}}\int\left[\psi^{(0)}_{\text{эл}\,1}\right]^{*}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{\mathbf{p}}e^{-i\mathbf{kr}}\psi^{(0)}_{\text{эл}\,2}\,dV. \quad (63.4)$$

Для процесса, сопровождающегося поглощением фотона и переходом электрона из состояния 1 в состояние 2, аналогичные выкладки дают

$$\langle 2,\ n_{\mathbf{k}\alpha}-1\,|\,\hat{V}\,|\,1,\ n_{\mathbf{k}\alpha}\rangle = \\ = \left(e/m_e\right)\sqrt{2\pi\hbar n_{\mathbf{k}\alpha}/a^3\omega_{\mathbf{k}}}\int\left[\psi^{(0)}_{\text{эл}\,2}\right]^{*}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{\mathbf{p}}e^{i\mathbf{kr}}\psi^{(0)}_{\text{эл}\,1}\,dV. \quad (63.5)$$

Вероятности процессов пропорциональны квадратам модулей соответствующих матричных элементов (см. текст, следующий за формулой (9.18)). Из формулы (63.4) следует, что вероятность испускания фотона пропорциональна $n_{\mathbf{k}\alpha}+1$, где $n_{\mathbf{k}\alpha}$ — число фотонов, имевшихся до процесса излучения:

$$P_{\text{излуч}} \sim n_{\mathbf{k}\alpha}+1. \quad (63.6)$$

Таким образом, вероятность излучения можно разделить на две части:

$$P_{\text{излуч}} = P_{\text{инд}} + P_{\text{спонт}}, \quad (63.7)$$

где $P_{\text{инд}} \sim n_{\mathbf{k}\alpha}$, $P_{\text{спонт}} \sim 1$, т. е. не зависит от $n_{\mathbf{k}\alpha}$.

Часть излучения, соответствующая $P_{\text{инд}}$, обусловлена имеющимся электромагнитным полем. Это поле, воздействуя на электрон, вызывает его переход в новое состояние с испусканием дополнительного фотона той же частоты и поляризации. Возникающее таким образом излучение называется *вынужденным* или *индуцированным*.

Часть излучения, соответствующая $P_{\text{спонт}}$, не зависит от имеющегося уже поля. В этом случае испускание электроном фотона происходит не под воздействием внешних факторов, а самопроизвольно. Такое излучение называется *спонтанным* [1]).

Из формулы (63.5) следует, что вероятность поглощения фотона пропорциональна $n_{\mathbf{k}\alpha}$:

$$P_{\text{погл}} \sim n_{\mathbf{k}\alpha}. \tag{63.8}$$

Приняв во внимание эрмитовость матричных элементов (63.4) и (63.5), можно утверждать, что

$$P_{\text{инд}} = P_{\text{погл}}. \tag{63.9}$$

Таким образом, вероятности поглощения и вынужденного излучения одинаковы.

Допустим, что электрон, взаимодействующий с электромагнитным полем, не подвергается никаким другим воздействиям, т. е. является свободным. Тогда $\psi^{(0)}_{\text{электрона}}$ в (63.2) имеют вид

$$\psi_1^{(0)} = Ce^{(i/\hbar)\,\mathbf{p}_1\mathbf{r}}, \quad \psi_2^{(0)} = Ce^{(i/\hbar)\,\mathbf{p}_2\mathbf{r}}.$$

В этом случае интеграл, входящий, например, в (63.4), выглядит следующим образом:

$$\int \psi_1^* \left(-\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} i\hbar\nabla\right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\psi_2\, dV = -i\hbar\,|C|^2 \int \exp\left[-(i/\hbar)\,\mathbf{p}_1\mathbf{r}\right] \times$$
$$\times\, \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\nabla \exp\left[(i/\hbar)(\mathbf{p}_2 - \hbar\mathbf{k})\,\mathbf{r}\right] dV =$$
$$= |C|^2\, \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{p}_2 - \hbar\mathbf{k}) \int \exp\left[-(i/\hbar)(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \hbar\mathbf{k})\,\mathbf{r}\right] dV =$$
$$= |C|^2\, \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{p}_2 \hbar\, (2\pi)^3\, \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \hbar\mathbf{k})$$

(мы учли, что $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{k} = 0$ и воспользовались формулами (VIII. 13) и (VIII. 7)). Заметим, что если бы мы

[1]) Спонтанное излучение обусловлено взаимодействием атома с нулевыми колебаниями электромагнитного поля.

поставили в подынтегральном выражении множитель $e^{i\mathbf{kr}}$ перед оператором ∇, результат был бы тем же самым.

Таким образом, вероятность испускания фотона свободным электроном могла бы быть отличной от нуля лишь при условии, что

$$\mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1 + \hbar\mathbf{k} \qquad (63.10)$$

(сохранение импульса). Однако одновременно должно выполняться условие

$$E_2 = E_1 + \hbar\omega_{\mathbf{k}} \qquad (63.11)$$

(сохранение энергии). Для свободного нерелятивистского электрона $E = \mathbf{p}^2/2m_e$, так что (63.11) можно представить в виде

$$\mathbf{p}_2^2 = \mathbf{p}_1^2 + 2m_e\hbar\omega_{\mathbf{k}}. \qquad (63.12)$$

Уравнения (63.10) и (63.12) несовместимы. Отсюда заключаем, что свободный электрон не может испускать фотоны. Аналогичный результат получается и для поглощения.

Для того чтобы оба закона сохранения (энергии и импульса) могли выполняться одновременно, необходимо участие третьего тела, которому передается избыток импульса.

§ 64. Дипольное излучение

Рассмотрим излучение фотона валентным электроном атома (наличием у электрона спина пренебрегаем). Энергия внешнего (валентного) электрона по порядку величины равна Z^*e^2/a, где Z^* — величина порядка единицы, a — эффективный радиус атома. Того же порядка будет и изменение энергии атома при переходе, т. е. энергия $\hbar\omega$ излучаемого фотона примерно равна

$$\hbar\omega \approx e^2/a.$$

Соответственно длина излучаемой волны $\lambda \approx c/\omega \approx \approx \hbar c a/e^2$. Отсюда

$$\frac{a}{\lambda} \approx \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}.$$

Взяв $a \approx 10^{-8}$ см и $\lambda \approx 10^{-6}$ см (ультрафиолетовое излучение), получим тот же результат. Для видимого света отношение a/λ будет еще меньше ($\sim 10^{-4}$).

Пси-функции дискретных состояний атома заметно отличны от нуля только в области порядка эффективных размеров атома. В пределах этой области показатель экспоненты в множителе $e^{-i\mathbf{kr}}$, входящем в (63.4), не превосходит по модулю величины

$$(2\pi/\lambda)\,a \approx a/\lambda,$$

т. е. много меньше единицы ($a \ll \lambda$). Поэтому указанный множитель можно разложить в ряд

$$e^{-i\mathbf{kr}} = 1 - i\mathbf{kr} + \ldots \qquad (64.1)$$

Ограничившись только первым членом разложения (т. е. заменив экспоненту единицей), получают так называемое *длинноволновое приближение*. Если окажется, что вычисленный в этом приближении матричный элемент равен нулю, учитывают следующий член в разложении (64.1).

Заменив в (63.4) экспоненту единицей, получим для матричного элемента перехода выражение

$$\text{М. Э.} = \langle 1,\ n_{\mathbf{k}\alpha} + 1\,|\,\hat{V}\,|\,2,\ n_{\mathbf{k}\alpha}\rangle =$$
$$= (e/m_e)\sqrt{2\pi\hbar\,(n_{\mathbf{k}\alpha} + 1)/a^3\omega_{\mathbf{k}}}\,(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{\mathbf{p}})_{12}, \qquad (64.2)$$

где $(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{\mathbf{p}})_{12}$ — матричный элемент оператора проекции импульса электрона на направление поляризации испущенного фотона.

Обобщив формулы (21.13) и (22.9), получим

$$\hat{\mathbf{p}} = m_e\hat{\dot{\mathbf{r}}}, \quad (\hat{\dot{\mathbf{r}}})_{12} = i\omega_{\mathbf{k}}\,(\mathbf{r})_{12}.$$

Приняв во внимание эти соотношения, можно написать

$$(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{\mathbf{p}})_{12} = m_e\,(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\dot{\mathbf{r}})_{12} = im_e\omega_{\mathbf{k}}\,(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{r})_{12} =$$
$$= i\,(-m_e/e)\,\omega_{\mathbf{k}}\,\{\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}(-e\mathbf{r})\}_{12} = -i\,(m_e/e)\,\omega_{\mathbf{k}}\,(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{d})_{12}. \qquad (64.3)$$

Здесь $\hat{\mathbf{d}} = -e\hat{\mathbf{r}}$ — оператор дипольного момента электрона (заряд электрона равен $-e$). В случае многоэлектронного атома под $\hat{\mathbf{d}}$ нужно понимать оператор дипольного момента всех электронов (т. е. дипольный момент атома в целом).

Таким образом, в случае длинноволнового приближения матричный элемент (64.2) может быть представлен в виде

$$\text{М. Э.} = -i\sqrt{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}(n_{\mathbf{k}\alpha}+1)/a^3}\,(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{d})_{12}. \qquad (64.4)$$

Начальное состояние системы является дискретным. Поскольку частота фотона изменяется непрерывно, конечное состояние принадлежит сплошному спектру. В § 34 было установлено, что вероятность перехода системы в единицу времени из состояния, принадлежащего дискретному спектру, в состояние, принадлежащее сплошному спектру, под воздействием возмущения, изменяющегося со временем по гармоническому закону, определяется формулой

$$P = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{E',E_2}|^2 g(E') \qquad (64.5)$$

(см. (34.19)), где энергия конечного состояния $E' = E_1 + \hbar\omega_{\mathbf{k}}$ удовлетворяет условию

$$E' = E_1 + \hbar\omega_{\mathbf{k}} = E_2 \qquad (64.6)$$

(вместо $\delta(E_\nu - E_n - \hbar\omega)$ в формулу (34.14) нужно подставить $\delta(E_1 + \hbar\omega_{\mathbf{k}} - E_2)$). Мы заменили в формуле (34.19) индекс n индексом E_2. Напомним, что E_2 — энергия начального состояния атома.

Функция $g(E')$ в (64.5) определяет плотность числа состояний на единичный интервал конечной энергии

$$g(E') = dN/dE'.$$

Чтобы найти $g(E')$, вычислим количество состояний электромагнитного поля dN, приходящееся на интервал dk значений модуля волнового вектора и на интервал направлений вектора $\mathbf{k}$, отвечающий телесному углу $d\Omega$. В k-пространстве этим интервалам соответствует объем $k^2\,dk\,d\Omega$. Согласно (61.10) каждому состоянию (одной поляризации) отвечает объем, равный $(2\pi/a)^3$. Следовательно, интересующее нас количество состояний равно

$$dN = \frac{a^3k^2\,dk\,d\Omega}{(2\pi)^3}. \qquad (64.7)$$

Интервал значений конечной энергии

$$dE' = d(E_1 + \hbar\omega_{\mathbf{k}}) = d(\hbar\omega_{\mathbf{k}}) = d(\hbar ck) = \hbar c\,dk,$$

откуда $dk = dE'/\hbar c$. Квадрат волнового вектора $k^2 = \omega_{\mathbf{k}}^2/c^2$. С учетом этого выражению (64.7) можно придать вид

$$dN = \frac{a^3\omega_{\mathbf{k}}^2\, d\Omega}{(2\pi c)^3\, \hbar}\, dE'.$$

Отсюда

$$g(E') = \frac{dN}{dE'} = \frac{a^3\omega_{\mathbf{k}}^2}{(2\pi c)^3\, \hbar}\, d\Omega. \tag{64.8}$$

Подставив в формулу (64.5) выражение (64.4) для матричного элемента и выражение (64.8) для $g(E')$, получим вероятность испускания фотона в единицу времени в телесном угле $d\Omega$ с поляризацией $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}$ и частотой $\omega_{\mathbf{k}}$:

$$dP = \frac{\omega_{\mathbf{k}}^3 (n_{\mathbf{k}\alpha} + 1)}{2\pi\hbar c^3} |(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{d})_{12}|^2\, d\Omega \tag{64.9}$$

(мы написали dP вместо P, поскольку справа стоит дифференциал $d\Omega$).

Векторы $\mathbf{e}_{\mathbf{k}_1}$ и $\mathbf{e}_{\mathbf{k}_2}$ выбираются произвольно, нужно лишь, чтобы они были перпендикулярными к вектору $\mathbf{k}$ и друг к другу. Выберем направление орта $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}$ так, чтобы он лежал в плоскости $\mathbf{d}$, $\mathbf{k}$ (рис. 64.1). Тогда

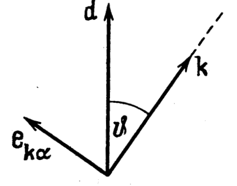


Рис. 64.1

$$(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{d})_{12} = d_{12} \sin\vartheta,$$

где ϑ — угол между направлением дипольного электрического момента и вектором $\mathbf{k}$. Следовательно, выражение (64.9) можно записать в виде

$$dP = \frac{\omega_{\mathbf{k}}^3 (n_{\mathbf{k}\alpha} + 1)}{2\pi\hbar c^3} |\mathbf{d}_{12}|^2 \sin^2\vartheta\, d\Omega. \tag{64.10}$$

Умножив это выражение на $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$, получим энергию, излучаемую за секунду в элемент телесного угла $d\Omega$,

$$d\mathcal{I} = \frac{\omega_{\mathbf{k}}^4 (n_{\mathbf{k}\alpha} + 1)}{2\pi c^3} |\mathbf{d}_{12}|^2 \sin^2\vartheta\, d\Omega. \tag{64.11}$$

Из этой энергии на долю спонтанного излучения приходится часть, равная

$$d\mathcal{I}_{\text{сп}} = (\omega_{\mathbf{k}}^4/2\pi c^3)\, |\mathbf{d}_{12}|^2 \sin^2\vartheta\, d\Omega. \tag{64.12}$$

Заметим, что это выражение определяет полное излучение диполя, поскольку при выбранных нами направлениях поляризации (см. рис. 64.1) проекция вектора $\mathbf{d}$ на второй орт равна нулю.

Проинтегрировав выражение (64.12) по $d\Omega$, получим полную энергию, излучаемую в единицу времени, т. е. мощность излучения диполя,

$$\mathcal{I}_{\text{сп}}=(\omega_{\mathbf{k}}^4/2\pi c^3)\,|\mathbf{d}_{12}|^2\int\limits_0^\pi \sin^2\vartheta\, 2\pi\sin\vartheta\, d\vartheta=(4\omega_{\mathbf{k}}^4/3c^3)\,|\mathbf{d}_{12}|^2. \tag{64.13}$$

Квантовое выражение для мощности дипольного излучения отличается от классического лишь тем, что вместо усредненного квадрата дипольного момента $\langle \mathbf{d}^2\rangle$ стоит удвоенное значение квадрата матричного элемента.

Может случиться, что матричный элемент $\mathbf{d}_{12}=\langle\psi_1^{(0)}|\,\hat{\mathbf{d}}\psi_2^{(0)}\rangle$ окажется равным нулю. Переходы, для которых это имеет место, называются запрещенными. Это название не следует понимать буквально, так как вероятность излучения при $\mathbf{d}_{12}=0$ хотя и очень мала, но все же отлична от нуля. В этом случае нужно учесть второй член разложения (64.1). Тогда в (64.10) вместо матричного элемента $\mathbf{d}_{12}$ войдет выражение $\langle\psi_1^{(0)}|\,\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{\mathbf{p}}(-i\mathbf{kr})\,\psi_2^{(0)}\rangle$, которое можно рассматривать как матричный элемент произведения операторов $(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{\mathbf{p}})$ и $(-i\mathbf{kr})$. Матрица произведения двух величин равна произведению матриц перемножаемых величин (см. последний абзац § 10). Поэтому матричный элемент можно представить в виде $-i\,\{(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{p})(\mathbf{kr})\}_{12}$. Заменив в соответствии с (64.3) $(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{p})$ через $im_e\omega_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{r})$, получим элемент $m_e\omega_{\mathbf{k}}\{(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{kr})\}_{12}$. Этот элемент нужно подставить в (64.9) вместо $-i\,(m_e/e)\,\omega_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{d})_{12}$ (см. (64.3)). В результате формула (64.12) примет вид

$$d\mathcal{I}_{\text{сп}}=(e^2\omega_{\mathbf{k}}^4/2\pi c^3)\,|\{(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{kr})\}_{12}|^2\sin^2\vartheta\, d\Omega. \tag{64.14}$$

Излучение, характеризуемое формулой (64.14), представляет собой совокупность магнитного дипольного и квадрупольного излучений.

Сопоставим интенсивности (64.12) и (64.14). Для этого учтем, что $e^2\mathbf{r}^2 \sim \mathbf{d}^2$, а $(\mathbf{kr})^2 \sim (ka)^2 \sim (a/\lambda)^2$ (a — эффективный радиус атома). Таким образом, получается, что, например, для видимого света интенсивность магнитного дипольного и квадрупольного излучений в 10^8 раз меньше интенсивности дипольного излучения. Это и дает основание называть соответствующие переходы запрещенными.

§ 65. Правила отбора

В предыдущем параграфе мы установили, что вероятность дипольного излучения определяется матричным элементом проекции дипольного момента атома на направление поляризации фотона

$$(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{d})_{12} = -e(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{r})_{12}. \qquad (65.1)$$

Численное значение этого элемента зависит от вида пси-функций $\psi_1^{(0)}$ и $\psi_2^{(0)}$ электрона, совершающего переход. Для того чтобы матричный элемент был отличен от нуля, пси-функции должны удовлетворять определенным требованиям, которые называются *правилами отбора* для дипольного излучения. Имеются также правила отбора для магнитного дипольного и квадрупольного излучений, однако мы ограничимся рассмотрением лишь правил отбора для дипольного излучения.

Будем считать, что излучающий электрон движется в центральном поле сил. Спин-орбитальным взаимодействием пренебрежем. При этих условиях пси-функция электрона имеет вид

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi) R_{nl}(r).$$

Рассмотрим сначала случай, когда излучаемый фотон поляризован вдоль оси z. В этом случае $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{r} = z = r\cos\vartheta$. Поэтому матричный элемент (65.1) распадается на произведение двух множителей:

$$\text{М. Э.} = \langle Y_{l_1m_1} | \cos\vartheta | Y_{l_2m_2}\rangle \langle R_{n_1l_1} | -er | R_{n_2l_2}\rangle. \qquad (65.2)$$

Второй множитель ни при каких условиях не может равняться нулю. Следовательно, все определяется множителем

$$\langle Y_{l_1m_1} | \cos\vartheta | Y_{l_2m_2}\rangle = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^*_{l_1m_1} Y_{l_2m_2} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi.$$

В соответствии с (II.33) этот множитель пропорционален выражению

$$I_1 \cdot I_2 = \int_0^{\pi} P_{l_1}^{m_1}(\cos\vartheta) P_{l_2}^{m_2}(\cos\vartheta)\sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i(m_2-m_1)\varphi}\, d\varphi. \qquad (65.3)$$

Интеграл I_2 отличен от нуля лишь при $m_2 = m_1$. В интеграле I_1 перейдем к переменной $x = \cos\vartheta$:

$$I_1 = \int_{-1}^{+1} P_{l_1}^{m_1}(x) P_{l_2}^{m_2}(x)\, x\, dx.$$

В соответствии с формулой (II.30)

$$xP_{l_2}^{m_2}(x) = AP_{l_2+1}^{m_2}(x) + BP_{l_2-1}^{m_2}(x),$$

где A и B — постоянные, отличные от нуля коэффициенты. Следовательно,

$$\mathcal{I}_1 = A\int_{-1}^{+1} P_{l_1}^{m_1}(x) P_{l_2+1}^{m_2}(x)\, dx + B\int_{-1}^{+1} P_{l_1}^{m_1}(x) P_{l_2-1}^{m_2}(x)\, dx.$$

В силу ортогональности присоединенных полиномов Лежандра (см. (II.29)) это выражение при $m_1 = m_2$ отлично от нуля в двух случаях: при $l_1 = l_2 + 1$ и при $l_1 = l_2 - 1$. Таким образом, для излучения, поляризованного вдоль оси z, получаются правила отбора:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0. \qquad (65.4)$$

Фотон, испущенный в направлении оси z, поляризован в плоскости xy. Вместо излучения, поляризованного вдоль оси x или оси y, удобнее рассмотреть излучение, поляризованное по кругу. Движение по окружности, лежащей в плоскости xy, можно представить как наложение двух взаимно перпендикулярных колебаний, сдвинутых по фазе на $\pi/2$, т. е. как $\cos\varphi \pm i\sin\varphi$ $(\varphi = \omega t)$. Соответственно вероятность перехода с испусканием фотона круговой поляризации определяется матричным элементом величины $x \pm iy$. Эту величину можно представить в виде

$$x \pm iy = r\sin\vartheta\cos\varphi \pm ir\sin\vartheta\sin\varphi = r\sin\vartheta\, e^{\pm i\varphi}.$$

Таким образом, определяющий вероятность перехода множитель, аналогичный (65.3), выглядит следующим образом:

$$I_1 \cdot I_2 =$$
$$= \int_0^{\pi} P_{l_1}^{m_1}(\cos\vartheta)\, P_{l_2}^{m_2}(\cos\vartheta) \sin\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i(m_2 - m_1 \pm 1)\varphi}\, d\varphi.$$

Интеграл I_2 отличен от нуля при $m_2 = m_1 \pm 1$. Рассмотрим оба случая отдельно. Положив $m_2 = m_1 + 1$ и перейдя к переменной $x = \cos\vartheta$, получим

$$I_1 \cdot I_2 \sim \int_{-1}^{+1} P_{l_1}^{m_1}(x)\, P_{l_2}^{m_1+1}(x) \sqrt{1 - x^2}\, dx. \qquad (65.5)$$

Согласно формуле (II. 31)

$$P_{l_2}^{m_1+1}(x) \sqrt{1 - x^2} = A P_{l_2+1}^{m_1}(x) + B P_{l_2-1}^{m_1}(x),$$

где A и B — отличные от нуля коэффициенты. Подстановка в (65.5) дает

$$I_1 \cdot I_2 \sim A \int_{-1}^{+1} P_{l_1}^{m_1}(x)\, P_{l_2+1}^{m_1}(x)\, dx + B \int_{-1}^{+1} P_{l_1}^{m_1}(x)\, P_{l_2-1}^{m_1}(x)\, dx.$$

Это выражение отлично от нуля при $l_1 = l_2 \pm 1$.

Положив $m_2 = m_1 - 1$, получим

$$I_1 \cdot I_2 \sim \int_{-1}^{+1} P_{l_1}^{m_1}(x)\, P_{l_2}^{m_1-1}(x) \sqrt{1 - x^2}\, dx. \qquad (65.6)$$

Согласно формуле (II. 31)

$$P_{l_1}^{m_1}(x) \sqrt{1 - x^2} = C P_{l_1+1}^{m_1-1}(x) + D P_{l_1-1}^{m_1-1}(x),$$

где C и D — константы. Подстановка в (65.6) приводит к выражению

$$I_1 \cdot I_2 \sim$$
$$\sim C \int_{-1}^{+1} P_{l_1+1}^{m_1-1}(x)\, P_{l_2}^{m_1-1}(x)\, dx + D \int_{-1}^{+1} P_{l_1-1}^{m_1-1}(x) P_{l_2}^{m_1-1}(x)\, dx.$$

Это выражение отлично от нуля при $l_2 = l_1 \pm 1$.

Таким образом, для излучения, поляризованного перпендикулярно к оси z, получаются правила отбора:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = \pm 1. \qquad (65.7)$$

Объединив формулы (65.4) и (65.7), получим для дипольного излучения следующие правила отбора:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \ \pm 1. \qquad (65.8)$$

Переходы с $\Delta m = 0$ приводят к испусканию излучения, поляризованного вдоль оси z; переходы с $\Delta m = \pm 1$ — к испусканию излучения, поляризованного в плоскости xy.

Отметим, что правила отбора (65.8) согласуются с требованиями законов сохранения момента и четности.

Глава XII

ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ

§ 66. Сечение рассеяния

Под *рассеянием* понимают отклонение частицы от первоначального направления движения, обусловленное взаимодействием с другой частицей (рассеивателем). В связи с тем, что рассеяние вызывается взаимодействием (столкновением) двух частиц, теорию рассеяния называют также *теорией столкновений.*

Протекание процесса рассеяния во времени заключается в том, что две первоначально бесконечно удаленные частицы движутся навстречу друг другу, затем, сблизившись, взаимодействуют между собой и, наконец, разлетаются в разные стороны. Часто бывает удобно вместо протекания процесса рассеяния во времени рассматривать эквивалентную стационарную картину. Переход от временного описания к стационарному осуществляется с помощью предположения, что имеется непрерывный поток летящих из бесконечности частиц, который из-за взаимодействия с рассеивающим центром[1]) превращается в поток рассеянных частиц, разлетающихся от этого центра. Плотность частиц в потоке должна быть достаточно малой для того, чтобы взаимодействие между падающими частицами было пренебрежимо мало. При стационарном рассмотрении задача рассеяния состоит в том, чтобы, зная рассеивающее силовое поле, вычислить поток рассеянных частиц (на бесконечно большом расстоянии от рассеивающего центра) как функцию потока падающих частиц.

---

[1]) Или совокупностью рассеивающих центров, расстояние между которыми столь велико, что взаимодействие каждой из падающих частиц происходит только с одним из центров.

Рассеяние характеризуется *дифференциальным сечением рассеяния*

$$d\sigma(\vartheta, \varphi) = \frac{dN_{\text{рас}}(\vartheta, \varphi)}{j_{\text{пад}}}, \qquad (66.1)$$

где $dN_{\text{рас}}(\vartheta, \varphi)$ — число частиц, рассеиваемых в единицу времени в телесный угол $d\Omega$, взятый в направлении (ϑ, φ); $j_{\text{пад}}$ — плотность потока падающих частиц (см. т. 1, формулу (14.2)).

Введем плотность потока рассеянных частиц на больших расстояниях r от рассеивающего центра, которую обозначим $j_{\text{рас}}(r, \vartheta, \varphi)$. Тогда можно написать, что

$$dN_{\text{рас}}(\vartheta, \varphi) = j_{\text{рас}}(r, \vartheta, \varphi)\, r^2\, d\Omega.$$

Подстановка этого выражения в (66.1) дает

$$d\sigma(\vartheta, \varphi) = \frac{j_{\text{рас}}(r, \vartheta, \varphi)}{j_{\text{пад}}} r^2\, d\Omega. \qquad (66.2)$$

В квантовой механике под $j_{\text{рас}}$ и $j_{\text{пад}}$ подразумеваются соответствующие плотности потоков вероятности (см. (6.5)).

Проинтегрировав выражение (66.2) по всем углам, получим величину

$$\sigma = \frac{1}{j_{\text{пад}}} \oint j_{\text{рас}}(r, \vartheta, \varphi)\, dS_r = \frac{\Phi_{\text{рас}}}{j_{\text{пад}}}, \qquad (66.3)$$

которую называют ***полным эффективным сечением рассеяния.*** В формуле (66.3) $dS_r = r^2\, d\Omega$ — величина элементарной площадки, отстоящей от рассеивающего центра на расстояние r и соответствующей телесному углу $d\Omega$, $\Phi_{\text{рас}}$ — поток рассеянных частиц через замкнутую поверхность, охватывающую рассеивающий центр. Поверхность, по которой осуществляется интегрирование, предполагается расположенной на большом расстоянии от центра; поэтому можно считать, что в каждой точке этой поверхности рассеянные частицы летят в радиальном направлении.

Согласно (66.3) полное сечение рассеяния представляет собой отношение полной вероятности рассеяния частицы (в единицу времени) к плотности потока вероятности в падающем пучке.

Различают упругое и неупругое рассеяние. *Упругим* называют такое рассеяние, при котором не изменяются внутренние состояния и состав сталкивающихся частиц. При неупругом рассеянии изменяется внутреннее состояние одной или обеих частиц.

В конце § 24 было показано, что в том случае, когда взаимодействие между частицами зависит только от расстояния между ними, задача о движении двух частиц может быть сведена к двум одночастичным задачам. Одна рассматривает движение частицы с массой $m_{\text{прив}} = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ относительно центра инерции, вторая — свободное движение центра инерции. Решение первой задачи дает угол рассеяния ϑ в *ц*-системе (системе центра инерции). Переход от *ц*-системы к *л*-системе (лабораторной системе) осуществляется с помощью формул

$$\operatorname{tg}\theta_1 = \frac{m_2 \sin\vartheta}{m_1 + m_2\cos\vartheta}, \qquad \theta_2 = \frac{\pi - \vartheta}{2}, \qquad (66.4)$$

где θ_1 — угол рассеяния первой частицы, θ_2 — угол отдачи второй частицы, определяемые в *л*-системе, ϑ — угол отклонения первой частицы в *ц*-системе (см. т. 1, формулы (13.5) и (13.6); в этих формулах угол ϑ обозначен буквой χ).

В дальнейшем мы будем вести рассмотрение только в системе центра инерции сталкивающихся частиц.

§ 67. Амплитуда рассеяния

Рассмотрим стационарную задачу рассеяния. Движение рассеиваемой частицы является инфинитным. Следовательно, энергия системы, состоящей из рассеиваемой и рассеивающей частиц, всегда положительна и, значит, не квантована. Таким образом, в теории рассеяния мы имеем дело с непрерывным спектром энергии.

Совместим начало координат с неподвижным рассеивающим центром. Тогда взаимодействие частицы с этим центром можно описывать с помощью потенциальной функции $U(\mathbf{r})$. Предположим, что эта функция отлична от нуля только в ограниченной части пространства с $r \leqslant a$, которую мы будем называть *областью действия сил*.

Внутри области действия сил движение рассматриваемой частицы подчиняется уравнению Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\psi(\mathbf{r})+U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r}) \qquad (67.1)$$

(m_0 — масса рассеиваемой частицы). Введя обозначение

$$\mathbf{k}^2=\frac{2m_0}{\hbar^2}E=\frac{\mathbf{p}^2}{\hbar^2}, \qquad (67.2)$$

напишем уравнение (67.1) в виде

$$(\nabla^2+\mathbf{k}^2)\psi(\mathbf{r})=\frac{2m_0}{\hbar^2}U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}). \qquad (67.3)$$

Вне области действия сил частица движется свободно и ее состояние описывается плоской волной. Приняв направление движения падающей частицы за ось z, получим для пси-функции, описывающей состояние частицы до ее взаимодействия с рассеивающим центром, выражение

$$\psi_{\text{пад}}=e^{ikz}. \qquad (67.4)$$

Легко видеть, что эта функция является одним из возможных решений уравнения (67.3) без правой части.

После прохождения через область действия сил рассеянные частицы снова движутся как свободные. На больших расстояниях от указанной области рассеянные частицы движутся по радиальным направлениям от рассеивающего центра. Следовательно, движение рассеянных частиц будет описываться расходящейся сферической волной:

$$\psi_{\text{рас}}=A(\vartheta,\varphi)\frac{e^{i\mathbf{kr}}}{r}, \qquad (67.5)$$

где r, ϑ, φ — сферические координаты.

Отметим, что при упругом рассеянии в формулах (67.4) и (67.5) k одинаково и определяется соотношением (67.2).

Функция $A(\vartheta,\varphi)$ называется *амплитудой рассеяния*. Она, вообще говоря, зависит от обоих углов: ϑ и φ. В случае, когда $U(\mathbf{r})=U(r)$, амплитуда рассеяния будет, очевидно, зависеть только от угла ϑ.

Можно показать (см. Приложение VII), что решение уравнения (67.3) на больших расстояниях от рас-

сеивающего центра (при $r \gg a$) равно сумме функций (67.4) и (67.5)

$$\psi = e^{ikz} + A(\vartheta, \varphi)\frac{e^{ikr}}{r}. \qquad (67.6)$$

Отметим, что первый член в этом выражении написан в декартовых координатах, а второй — в сферических.

Найдем плотности падающего и рассеянного потоков частиц (т. е. плотности потоков вероятности, отвечающие функциям (67.5) и (67.6)). Согласно формуле (6.5)

$$\mathbf{j}_{\text{пад}} = \frac{\hbar}{2m_0 i}\left(\psi^*_{\text{пад}}\nabla\psi_{\text{пад}} - \psi_{\text{пад}}\nabla\psi^*_{\text{пад}}\right).$$

Приняв во внимание, что $\psi_{\text{пад}}$ зависит только от z (см. (67.4)), получим для модуля $\mathbf{j}_{\text{пад}}$ следующее выражение:

$$j_{\text{пад}} = \frac{\hbar}{2m_0 i}\left(\psi^*_{\text{пад}}\frac{d\psi_{\text{пад}}}{dz} - \psi_{\text{пад}}\frac{d\psi^*_{\text{пад}}}{dz}\right) = \frac{\hbar k}{m_0} = \frac{p}{m_0} = v, \qquad (67.7)$$

где v — скорость падающей частицы. Таким образом, функция (67.4) нормирована так, что плотность потока падающих частиц численно равна скорости рассеиваемой частицы на бесконечности.

Градиент в сферических координатах определяется выражением

$$\nabla\psi = \frac{\partial\psi}{\partial r}\mathbf{e}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\mathbf{e}_\vartheta + \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\mathbf{e}_\varphi \qquad (67.8)$$

(см. т. 1, формулу (XI. 78)). Нас интересует радиальная составляющая j_r потока рассеянных частиц. Ее можно найти, взяв в формуле (6.5) вместо градиента ψ его радиальную составляющую, которая, согласно (67.8), равна $\partial\psi/\partial r$. Следовательно,

$$j_r = \frac{\hbar}{2m_0 i}\left(\psi^*_{\text{рас}}\frac{\partial\psi_{\text{рас}}}{\partial r} - \psi_{\text{рас}}\frac{\partial\psi^*_{\text{рас}}}{\partial r}\right).$$

Подстановка выражения (67.5) для $\psi_{\text{рас}}$ приводит к формуле

$$j_r = \frac{\hbar k}{m_0 r^2}|A(\vartheta, \varphi)|^2. \qquad (67.9)$$

Подставив (67.7) и (67.9) в формулу (66.2), получим для дифференциального сечения рассеяния выражение

$$d\sigma(\vartheta, \varphi) = |A(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega. \qquad (67.10)$$

Таким образом, определение дифференциального сечения рассеяния сводится к нахождению амплитуды рассеяния.

§ 68. Борновское приближение

Одним из методов приближенного вычисления амплитуды рассеяния является разработанный Борном способ, основывающийся на представлении о рассеивающем поле как возмущении (см. § 36). В этом случае пси-функцию, описывающую состояние рассеянной частицы, можно представить в виде

$$\psi = \psi^{(0)} + \Delta\psi^{(1)}, \qquad (68.1)$$

где $\psi^{(0)}$ есть пси-функция невозмущенной задачи, описывающая поведение частицы до взаимодействия ее с рассеивающим центром; она представляет собой плоскую волну

$$\psi^{(0)} = e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} \qquad (68.2)$$

(вектор $\mathbf{k}_0 = \mathbf{p}_0/\hbar$ имеет направление падающего пучка, в § 36 этот вектор был обозначен просто $\mathbf{k}$).

Добавка $\Delta\psi^{(1)}$, обусловленная рассеивающим полем $U(\mathbf{r})$, согласно формуле (36.15) равна

$$\Delta\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{m_0}{2\pi\hbar^2}\int \frac{1}{R} U(\mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k}_0\mathbf{r}' + k_0 R)}\, dV', \qquad (68.3)$$

где R — модуль вектора $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Нас будет интересовать асимптотическое выражение для $\Delta\psi^{(1)}(\mathbf{r})$, т. е. вид функции на больших расстояниях r от рассеивающего центра. Интеграл же вычисляется по области действия сил, т. е. для $r' \leqslant a$. Следовательно, $r \gg r'$. Заметим также, что на больших расстояниях частица летит в радиальном направлении от рассеивающего центра, так что ее волновой вектор $\mathbf{k}$ совпадает по направлению с $\mathbf{r}$.

Приняв во внимание неравенство: $r \gg r'$, получим

$$R^2 = (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 = r^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{r}' + r'^2 \approx r^2\left(1 - 2\frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^2}\right)$$

(мы пренебрегли r'^2 по сравнению с остальными членами). Ввиду малости r'/r можно написать, что

$$R \approx r\left(1 - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^2}\right) = r - \frac{\mathbf{k}\mathbf{r}'}{k} \tag{68.4}$$

(мы воспользовались тем, что $\mathbf{r}/r = \mathbf{k}/k$).

Заменим в показателе экспоненты выражения (68.3) R его приближенным значением (68.4), а в знаменателе возьмем вместо R просто r. В результате (учтя, что $k = k_0$) получим

$$\Delta\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{m_0}{2\pi\hbar^2 r} e^{ikr} \int U(\mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})\mathbf{r}'} dV'.$$

Сравнение с (67.6) приводит к заключению, что амплитуда рассеяния в борновском приближении определяется формулой

$$A(\vartheta, \varphi) = -\frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \int U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}'} dV'. \tag{68.5}$$

Вектор

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}, \tag{68.6}$$

называемый иногда *вектором столкновений*, имеет модуль, равный

$$q = 2k \sin\frac{\vartheta}{2}, \tag{68.7}$$

где ϑ — угол между векторами $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}$, т. е. угол рассеяния. Напомним, что вектор $\mathbf{k}_0$ направлен вдоль падающего пучка, а вектор $\mathbf{k}$ — вдоль радиуса-вектора, проведенного из рассеивающего центра в точку наблюдения рассеянных частиц.

Если функция $U(\mathbf{r}')$ сферически симметрична, т. е. $U(\mathbf{r}') = U(r')$, то в выражении (68.5) можно осуществить интегрирование по углам θ и φ (в то время как угол ϑ отсчитывается от направления вектора $\mathbf{k}_0$, угол θ отсчитывается от направления вектора $\mathbf{q}$). В этом случае, как уже отмечалось, амплитуда рассеяния не будет зависеть от φ. Произведя интегрирование, получим

$$A(\vartheta) = -\frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \int_0^\infty U(r') r'^2 dr' \int_0^\pi e^{iqr'\cos\theta} 2\pi \sin\theta \, d\theta =$$

$$= -\frac{2m_0}{\hbar^2} \int_0^\infty U(r') \frac{\sin qr'}{qr'} r'^2 dr'. \tag{68.8}$$

Импульс рассеиваемых частиц и угол рассеяния ϑ входят в эту формулу через q (см. (68.7)).

Подставив выражение (68.8) в формулу (67.9), получим следующее значение дифференциального сечения рассеяния:

$$d\sigma = \frac{4m_0^2}{\hbar^4} \left| \int_0^\infty U(r') \frac{\sin qr'}{qr'} r'^2 \, dr' \right|^2 d\Omega. \qquad (68.9)$$

Выражение (68.9) носит название *формулы Борна*. Напомним, что борновское приближение справедливо при выполнении условий (36.20) либо (36.22).

§ 69. Метод парциальных волн

В предыдущем параграфе рассматривалась приближенная теория рассеяния для произвольного поля $U(\mathbf{r})$. Для случая, когда рассеивающее поле центрально-симметрично, т. е. $U(\mathbf{r}) = U(r)$, разработана теория, использующая так называемый метод парциальных волн. Отправным пунктом этой теории служит тот факт, что на больших расстояниях от рассеивающего центра пси-функция рассеянной частицы имеет вид

$$\psi = e^{ikz} + A(\vartheta) \frac{e^{ikr}}{r} \qquad (69.1)$$

(ср. с (67.6)). Поскольку рассеивающее поле центрально-симметрично, амплитуда рассеяния не может зависеть от угла φ. Соответственно и функция (69.1) не зависит от φ.

Так как $U(\mathbf{r}) = U(r)$, рассматриваемая теория связана с решением задачи о движении частицы в центральном поле сил. Однако подход к решению должен быть иным, чем в § 24. Там нас интересовало финитное движение с отрицательными значениями энергии. Теперь же мы рассматриваем инфинитное движение, причем нам нужны решения, удовлетворяющие определенным граничным условиям. Эти условия заключаются в том, что асимптотический вид решения (для $r \to \infty$) должен определяться формулой (69.1).

В § 23 было показано, что самым общим решением уравнения Шредингера для центрально-симметрич-

ного поля является выражение (см. 23.14))

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{l, m} b_{lm} R_l(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \qquad (69.2)$$

где b_{lm} — постоянные коэффициенты, которые определяются граничными условиями и условиями нормировки. Нас интересуют решения, не зависящие от угла φ (см. (69.1)). Поэтому в сумме (69.2) нужно оставить только члены, не содержащие φ, т. е. слагаемые, отвечающие $m = 0$. Согласно формуле (II. 35) сферическая функция для $m = 0$ имеет вид

$$Y_{l,0} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\vartheta), \qquad (69.3)$$

где P_l — полином Лежандра, определяемый формулой

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} [(x^2-1)^l] \qquad (69.4)$$

(см. (II. 12)). Поэтому в интересующем нас случае сумма (69.2) переходит в

$$\psi(r, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} b_l R_l(r) P_l(\cos\vartheta) \qquad (69.5)$$

(фигурирующий в (69.3) коэффициент при P_l мы включили в b_l).

Асимптотический вид (при $r \to \infty$) функции (69.5) можно получить, подставив в (69.5) асимптотическое выражение (23.25) для R_l:

$$\psi_{(r\to\infty)} \approx \sum_{l=0}^{\infty} b_l P_l(\cos\vartheta) \frac{a_l \sin(kr + \delta_l - l\pi/2)}{r}$$

(по соображениям, которые выяснятся в дальнейшем, мы взяли фазу β_l в виде $\delta_l - l\pi/2$). Введя обозначение: $b_l a_l = c_l/k$, полученной формуле можно придать вид

$$\psi_{(r\to\infty)} = \sum_{l=0}^{\infty} c_l P_l(\cos\vartheta) \frac{\sin(kr + \delta_l - l\pi/2)}{kr}. \qquad (69.6)$$

В такой форме может быть представлено асимптотическое решение любой задачи о движении частицы в центрально-симметричном поле, в том числе и функция (69.1). Для того чтобы найти выражение амплитуды

рассеяния $A(\vartheta)$ через коэффициенты c_l и фазы δ_l, нужно преобразовать (69.1) к виду (69.6). Для этого надо разложить выражение (69.1) в ряд по полиномам Лежандра (69.4) (полиномы Лежандра образуют полную систему). Заметим, что в окончательное выражение для амплитуды войдут значения коэффициентов c_l, удовлетворяющие граничным условиям.

Найдем, как выглядит разложение первого слагаемого в (69.1), т. е. функции e^{ikz} по полиномам Лежандра. Для этого представим ее в виде

$$e^{ikz} = e^{ikr\cos\vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(r)\, P_l(\cos\vartheta), \qquad (69.7)$$

где коэффициенты разложения $f_l(r)$ суть функции r, вид которых нам нужно установить. Чтобы упростить формулы, перейдем от переменной ϑ к переменной $x = \cos\vartheta$. Тогда соотношение (69.7) примет вид

$$e^{ikrx} = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(r)\, P_l(x). \qquad (69.8)$$

Для нахождения коэффициентов $f_l(r)$ воспользуемся обычным приемом, а именно, умножим уравнение (69.8) на $P_{l'}(x)$ и произведем интегрирование по x в интервале от -1 до $+1$ (при этом ϑ будет изменяться от π до 0):

$$\int_{-1}^{+1} e^{ikrx} P_{l'}(x)\, dx = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(r) \int_{-1}^{+1} P_l(x)\, P_{l'}(x)\, dx.$$

Согласно формулам (II. 19) и (II. 20)

$$\int_{-1}^{+1} P_l(x)\, P_{l'}(x)\, dx = [2/(2l+1)]\, \delta_{l,l'}. \qquad (69.9)$$

Следовательно, в сумме по l отлично от нуля только одно слагаемое, которое равно $f_{l'}(r)\, 2/(2l'+1)$. Таким образом, для коэффициентов разложения получается следующая формула (мы опускаем штрих при l):

$$f_l(r) = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^{+1} e^{ikrx} P_l(x)\, dx. \qquad (69.10)$$

Для нахождения вида $f_l(r)$ при больших r произведем в правой части формулы (69.10) интегрирование по частям:

$$f_l(r)=\frac{2l+1}{2}\left\{\frac{e^{ikrx}}{ikr}P_l(x)\Big|_{x=-1}^{x=+1}-\int_{-1}^{+1}\frac{e^{ikrx}}{ikr}P_l'(x)\,dx\right\}=$$

$$=\frac{2l+1}{2}\left\{\frac{e^{ikr}-(-1)^l e^{-ikr}}{ikr}-\frac{1}{ikr}\int_{-1}^{+1}e^{ikrx}P_l'(x)\,dx\right\}. \qquad (69.11)$$

Мы учли, что согласно (II.22) и (II.23), $P_l(1)=1$, $P_l(-1)=(-1)^l$. Получившийся интеграл отличается от интеграла в (69.10) лишь тем, что в нем вместо $P_l(x)$ стоит $P_l'(x)$. Напомним, что $P_l(x)$ есть полином степени l; следовательно, $P_l'(x)$ будет полиномом степени $l-1$.

Произведя в (69.11) снова интегрирование по частям, получим член, аналогичный первому слагаемому в (69.11), в знаменателе которого будет стоять $(ikr)^2$, и аналогичный (69.10) интеграл, в котором вместо $P_l(x)$ будет стоять $P_l''(x)$, т. е. полином степени $l-2$. Таким образом, произведя интегрирование по частям l раз, мы получим ряд слагаемых, в котором каждое следующее слагаемое содержит в знаменателе r в степени, на единицу большей, чем предыдущее слагаемое. Нас интересует вид $f_l(r)$ при больших r. Поэтому можно ограничиться первым членом в (69.11), т. е. положить

$$f_l(r)=\frac{2l+1}{2}\,\frac{e^{ikr}-(-1)^l e^{-ikr}}{ikr}. \qquad (69.12)$$

Чтобы упростить это выражение, представим $(-1)^l$ в виде

$$(-1)^l=(e^{i\pi})^l=e^{il\pi/2}\cdot e^{il\pi/2}.$$

Тогда (69.12) будет выглядеть следующим образом:

$$f_l(r)=\frac{2l+1}{2}\,e^{il\pi/2}\,\frac{e^{i(kr-l\pi/2)}-e^{-i(kr-l\pi/2)}}{ikr}.$$

Множитель $e^{il\pi/2}$ можно представить как $(e^{i\pi/2})^l=i^l$.

Разность экспонент, деленная на $2i$, дает синус. Поэтому получаем окончательно

$$f_l(r) = i^l (2l+1) \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr}. \qquad (69.13)$$

Теперь стало понятным, почему в формуле (69.6) мы написали фазу β_l в виде $\delta_l - l\pi/2$.

Подстановка (69.13) в (69.7) дает следующее асимптотическое выражение для первого слагаемого функции (69.1):

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos\vartheta) \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr}. \qquad (69.14)$$

Во втором слагаемом функции (69.1) разложим в ряд по полиномам Лежандра коэффициент $A(\vartheta)$. Это разложение имеет вид

$$A(\vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} g_l P_l(\cos\vartheta), \qquad (69.15)$$

где g_l — числа.

Подстановка выражений (69.14) и (69.15) в (69.1) дает следующую асимптотическую формулу для пси-функции рассеянной частицы:

$$\psi = \sum_{l=1}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos\vartheta) \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} + \\ + \sum_{l=0}^{\infty} g_l P_l(\cos\vartheta) \frac{e^{ikr}}{r}. \qquad (69.16)$$

Вместе с тем, как мы выяснили выше, эта функция может быть представлена в виде (69.6). Поэтому приравняем друг другу выражения (69.6) и (69.16). При этом синусы выразим через разности экспонент, а i^l представим в виде $e^{il\pi/2}$. В результате получим

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2ikr} c_l \left[e^{i(kr+\delta_l - l\pi/2)} - e^{-i(kr+\delta_l - l\pi/2)}\right] P_l(\cos\vartheta) = \\ = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{r} \left\{ e^{il\pi/2}(2l+1) \frac{1}{2ik}\left[e^{i(kr - l\pi/2)} - e^{-i(kr - l\pi/2)}\right] + \\ + g_l e^{ikr} \right\} P_l(\cos\vartheta).$$

Для выполнения полученного равенства при любых значениях ϑ нужно, чтобы коэффициенты при каждом P_l справа и слева были одинаковы. Приравняем коэффициенты, выделив при этом множители e^{ikr} и e^{-ikr} и сократив r в знаменателе:

$$\frac{1}{2ik} c_l \left[e^{ikr} \cdot e^{i(\delta_l - l\pi/2)} - e^{-ikr} \cdot e^{-i(\delta_l - l\pi/2)}\right] = \\ = \frac{2l+1}{2ik} \left[e^{ikr} - e^{-ikr} \cdot e^{il\pi}\right] + g_l e^{ikr}.$$

Для выполнения этого равенства при любых значениях r нужно, чтобы коэффициенты при e^{ikr} и e^{-ikr} слева и справа были одинаковы. Приравняв эти коэффициенты, получим два соотношения:

$$\frac{1}{2ik} c_l e^{i(\delta_l - l\pi/2)} = \frac{2l+1}{2ik} + g_l,$$

$$-\frac{1}{2ik} c_l e^{-i(\delta_l - l\pi/2)} = -\frac{2l+1}{2ik} e^{il\pi}.$$

Из второго соотношения находим, что

$$c_l = (2l+1) e^{i(\delta_l + l\pi/2)}. \tag{69.17}$$

Подстановка этого значения в первое соотношение приводит к следующему выражению для g_l:

$$g_l = \frac{2l+1}{2ik} \left(e^{2i\delta_l} - 1\right).$$

Наконец, подставив это выражение в (69.15), получим формулу для амплитуды рассеяния

$$A(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\left(e^{2i\delta_l} - 1\right) P_l(\cos\vartheta). \tag{69.18}$$

В соответствии с (67.10)

$$d\sigma(\vartheta) = \frac{1}{4k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\left(e^{2i\delta_l} - 1\right) P_l(\cos\vartheta) \right|^2 d\Omega. \tag{69.19}$$

Из этой формулы следует, что дифференциальное сечение рассеяния определяется совокупностью фаз δ_l.

Полное сечение рассеяния получим, проинтегрировав (69.19) по полному телесному углу 4π. Квадрат модуля комплексного числа равен произведению этого числа на его комплексно сопряженное. Элемент

телесного угла в данном случае можно взять в виде: $d\Omega = 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta = -2\pi d(\cos\vartheta)$. С учетом этого можно написать:

$$\sigma = \int d\sigma(\vartheta) = \frac{1}{4k^2} \int \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\left(e^{2i\delta_l} - 1\right) P_l(\cos\vartheta) \right\} \times$$

$$\times \left\{ \sum_{l'=0}^{\infty} (2l'+1)\left(e^{-2i\delta_{l'}} - 1\right) P_{l'}(\cos\vartheta) \right\} 2\pi\left[-d(\cos\vartheta)\right] =$$

$$= \frac{1}{4k^2} \sum_{l,\,l'} (2l+1)(2l'+1)\left(e^{2i\delta_l} - 1\right) \times$$

$$\times \left(e^{-2i\delta_{l'}} - 1\right)(-2\pi) \int_{+1}^{-1} P_l(x) P_{l'}(x)\, dx$$

(интегрированию от 0 до π по ϑ соответствует интегрирование от $+1$ до -1 по $x = \cos\vartheta$). Приняв во внимание (69.9), получим

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\left(e^{2i\delta_l} - 1\right)\left(e^{-2i\delta_l} - 1\right) =$$

$$= \frac{(2i)^2}{k^2} \pi \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{e^{i\delta_l}\left(e^{i\delta_l} - e^{-i\delta_l}\right) e^{-i\delta_l}\left(e^{-i\delta_l} - e^{i\delta_l}\right)}{(2i)^2}. \tag{69.20}$$

Перейдя к синусам, придем к формуле

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \tag{69.21}$$

Из этой формулы следует, что полное сечение σ можно представить в виде суммы парциальных сечений σ_l

$$\sigma = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l, \tag{69.22}$$

где

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \tag{69.23}$$

Каждое из парциальных сечений соответствует рассеянию частицы с определенным угловым моментом (определяемым квантовым числом l).

Максимальное значение сечения рассеяния частицы с моментом l, очевидно, равно

$$(\sigma_l)_{\max} = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1). \qquad (69.24)$$

Вычисление фаз δ_l является, как правило, очень трудной задачей. Практическая ценность формул (69.19) и (69.21) тем больше, чем меньшее число членов ряда играет существенную роль, т. е. чем быстрее сходятся соответствующие ряды.

Заметим, что, подставив значение (69.17) для c_l в формулу (69.6), получим следующее асимптотическое (при $r \to \infty$) выражение для пси-функции:

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,e^{i(\delta_l + l\pi/2)}\,P_l(\cos\vartheta)\,\frac{\sin(kr+\delta_l - l\pi/2)}{kr}.$$

Выразив синус через экспоненты и опустив фазовый множитель, равный i, можно привести это выражение к виду

$$\psi = \frac{1}{2k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,P_l(\cos\vartheta)\left[(-1)^l\,\frac{e^{-ikr}}{r} - S_l\,\frac{e^{ikr}}{r}\right], \qquad (69.25)$$

где

$$S_l = e^{2i\delta_l}. \qquad (69.26)$$

Формула (69.25) понадобится нам в дальнейшем.

Первое слагаемое в квадратных скобках в формуле (69.25) представляет собой сходящуюся сферическую волну с амплитудой $(-1)^l$, второе слагаемое — расходящуюся сферическую волну с амплитудой S_l. Модуль обеих амплитуд равен единице. Следовательно, пси-функция, описывающая упругое рассеяние, имеет вид стоячей волны, образованной наложением сходящейся и расходящейся сферических волн.

Согласно формуле (6.5) плотность потока вероятности, соответствующая сходящейся волне, равна

$$\mathbf{j}_{\text{сх}} = \frac{\hbar}{2m_0 i}\,|(-1)^l|^2\left\{\frac{e^{ikr}}{r}\nabla\left(\frac{e^{-ikr}}{r}\right) - \frac{e^{-ikr}}{r}\nabla\left(\frac{e^{ikr}}{r}\right)\right\} = -\frac{\hbar k}{m_0 r^2}\,\mathbf{e}_r, \qquad (69.27)$$

где $\mathbf{e}_r$ — орт радиуса-вектора $\mathbf{r}$.

Аналогичные вычисления дают для плотности потока вероятности, соответствующей расходящейся волне, значение

$$\mathbf{j}_{\text{расх}} = |S_l|^2 \frac{\hbar k}{m_0 r^2} \mathbf{e}_r. \tag{69.28}$$

Поскольку $|S_l|^2 = 1$, векторы (69.27) и (69.28) отличаются лишь направлением. Следовательно, соответствующий функции (69.25) поток вероятности через любую поверхность, в том числе и через сферу радиуса R, равен нулю. Это соответствует тому факту, что при упругом рассеянии число частиц, летящих от рассеивающего центра, равно числу частиц, летящих по направлению к этому центру.

§ 70. Неупругое рассеяние

Неупругими называются процессы, при которых изменяется внутреннее состояние участвующих в них частиц (в частности, может изменяться вид частиц). Примерами таких процессов могут служить возбуждение атомов или ядер, ионизация атомов, распад ядер, распад или образование частиц и т. д.

Каждый из процессов, которые могут происходить при столкновениях частиц, называется *каналом реакции*. Частицы, внутренние состояния которых в результате столкновения не изменяются, считаются оставшимися во входном канале. Этот канал, очевидно, соответствует упругому рассеянию. Если процесс совместим с законами сохранения, соответствующий канал называется *открытым*.

Если имеется несколько различных каналов реакции, асимптотическое выражение пси-функции сталкивающихся частиц представляет собой сумму членов, каждый из которых соответствует одному из каналов реакции. В числе этих каналов имеется и входной канал, соответствующий упругому рассеянию. Мы начнем с рассмотрения слагаемого, отвечающего входному каналу.

Как и при упругом рассеянии, пси-функцию, отвечающую входному каналу, можно представить в виде суммы сходящейся и расходящейся сферических волн

(см. (69.25))

$$\psi = \frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\vartheta) \left[(-1)^l \frac{e^{-ikr}}{r} - S_l \frac{e^{ikr}}{r} \right]. \tag{70.1}$$

Однако теперь S_l уже не определяются формулой (69.26), а представляют собой некоторые, вообще говоря, комплексные величины с модулями, меньшими единицы. Соответственно поток находящихся во входном канале частиц, летящих от рассеивающего центра, оказывается меньше потока падающих на центр частиц (см. формулы (69.27) и (69.28)).

Выкладки, аналогичные тем, которые привели нас к формуле (69.18), дают для амплитуды рассеяния выражение

$$A(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(S_l - 1) P_l(\cos\vartheta), \tag{70.2}$$

отличающееся от (69.18) тем, что вместо $e^{2i\delta_l}$ стоит величина S_l с модулем, меньшим единицы (ср. с (69.26)). Подставив это выражение в формулу (67.10), получим дифференциальное сечение упругого рассеяния

$$d\sigma_{\text{упр}} = |A(\vartheta)|^2 d\Omega =$$
$$= -\frac{1}{4k^2} \sum_{l,\,l'} (2l+1)(2l'+1)(S_l^* - 1)(S_{l'} - 1) P_l P_{l'} d\Omega.$$

Интегрирование этого выражения по углам приводит с учетом (69.9) к следующему значению полного сечения упругого рассеяния (ср. с (69.20)):

$$\sigma_{\text{упр}} = -\frac{1}{4k^2} \sum_{l,\,l'} (2l+1)(2l'+1) \times$$
$$\times (S_l^* - 1)(S_{l'} - 1)\, 2\pi \frac{2}{2l+1} \delta_{l,\,l'} =$$
$$= \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1)|S_l - 1|^2 = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)|1 - S_l|^2. \tag{70.3}$$

Парциальное сечение упругого рассеяния равно

$$\sigma_{l\,\text{упр}} = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)|1-S_l|^2. \qquad (70.4)$$

Для того чтобы найти сечение неупругого рассеяния, окружим рассеивающий центр воображаемой сферической поверхностью большого радиуса R и вычислим определяемый функцией (70.1) поток частиц Φ через эту поверхность. Согласно формуле (6.5)

$$\Phi = \frac{\hbar}{2m_0 i}\oint\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial r} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial r}\right)_R R^2\,d\Omega \qquad (70.5)$$

(берется радиальная компонента градиента на расстоянии R от центра). Пренебрегая членами порядка $1/r^2$ по сравнению с членами порядка $1/r$ (R велико), получим для производной функции (70.1) по r выражение

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} = \frac{1}{2kr}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\vartheta)\left[-ik(-1)^l e^{-ikr} - ikS_l e^{ikr}\right].$$

Производная $\partial\psi^*/\partial r$ отличается лишь знаками перед i. Подстановка в (70.5) этих выражений для производных и выражения (70.1) для ψ дает

$$\Phi = \frac{\hbar}{2m_0 i}\frac{1}{4k^2}\sum_{k=0}^{\infty}(2l+1)^2(-2ik)\left(1-|S_l|^2\right)\oint P_l^2\,d\Omega =$$

$$= -\frac{\hbar}{4m_0 k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)^2(1-|S_l|^2)2\pi\frac{2}{2l+1} =$$

$$= -\frac{\pi\hbar}{m_0 k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(1-|S_l|^2). \qquad (70.6)$$

Поскольку $|S_l| < 1$, поток оказывается отрицательным. Вследствие того, что некоторое количество частиц претерпевает неупругое рассеяние или поглощение, поток упруго рассеянных частиц меньше, чем поток падающих на рассеивающий центр частиц.

Очевидно, что поток частиц, претерпевших неупругое рассеяние, равен потоку (70.6), взятому с обрат-

ным знаком:

$$\Phi_{\text{неупр}} = \frac{\pi\hbar}{m_0 k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1-|S_l|^2). \qquad (70.7)$$

Разделив этот поток на плотность потока падающих частиц (которая равна $v = p/m_0 = \hbar k/m_0$, см. (67.7)), получим, согласно (66.3), полное сечение неупругого рассеяния (суммарное по всем неупругим каналам). Таким образом,

$$\sigma_{\text{неупр}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1-|S_l|^2). \qquad (70.8)$$

Каждый из членов этой суммы представляет собой парциальное сечение неупругого рассеяния:

$$\sigma_{l\,\text{неупр}} = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)(1-|S_l|^2). \qquad (70.9)$$

При $|S_l| = 1$ выражение (70.9) обращается в нуль — неупругое рассеяние частиц с данным l отсутствует. Случай $S_l = 0$ соответствует полному «поглощению» частиц с данным l. В соответствии с формулами (70.4) и (70.8) в этом случае

$$\sigma_{l\,\text{упр}} = \sigma_{l\,\text{неупр}} = \frac{\pi}{k^2}(2l+1). \qquad (70.10)$$

При отличном от нуля сечении (70.9) будет отлично от нуля и сечение (70.4). Таким образом, существование неупругих каналов реакции обязательно влечет за собой наличие упругого рассеяния.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Операторы углового момента в сферических координатах

Переход от декартовых координат к сферическим осуществляется по формулам

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad \cos\vartheta = z/r, \quad \operatorname{tg}\varphi = y/x.$$

Обратные преобразования имеют вид

$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi, \quad y = r\sin\vartheta\sin\varphi, \quad z = r\cos\vartheta.$$

С помощью этих формул можно найти, что

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial\vartheta}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial x} =$$
$$= \sin\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\vartheta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \frac{\sin\varphi}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi},$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial\vartheta}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial y} =$$
$$= \sin\vartheta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\vartheta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \frac{\cos\varphi}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi},$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial\vartheta}\frac{\partial\vartheta}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial z} = \cos\vartheta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\vartheta}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta}.$$

Подставив эти выражения в формулу

$$\hat{M}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

(см. (15.11)), получим

$$\hat{M}_z = -i\hbar\left\{(r\sin\vartheta\cos\varphi)\left[\sin\vartheta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\vartheta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \right.\right.$$
$$\left. + \frac{\cos\varphi}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] - (r\sin\vartheta\sin\varphi)\left[\sin\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \right.$$
$$\left.\left. + \frac{\cos\vartheta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \frac{\sin\varphi}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]\right\} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}.$$

Таким образом,

$$\hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}. \qquad (I. 1)$$

Аналогичные выкладки приводят к формулам

$$\hat{M}_x = i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \operatorname{ctg}\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),$$

$$\hat{M}_y = -i\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \operatorname{ctg}\vartheta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right).$$

Подстановка полученных выражений в формулу $\hat{\mathbf{M}}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$ (см. (15.10)) после упрощений[1]) дает

$$\hat{\mathbf{M}}^2 = -\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}. \qquad (I. 2)$$

Оказываются полезными вспомогательные операторы

$$\begin{aligned} \hat{M}_x + i\hat{M}_y &= \hbar e^{i\varphi}\left[\frac{\partial}{\partial\vartheta} + i\operatorname{ctg}\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right], \\ \hat{M}_x - i\hat{M}_y &= \hbar e^{-i\varphi}\left[-\frac{\partial}{\partial\vartheta} + i\operatorname{ctg}\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]. \end{aligned} \qquad (I. 3)$$

II. Сферические функции

Найдем функцию $\psi(\vartheta, \varphi)$, удовлетворяющую дифференциальному уравнению

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \alpha\psi = 0, \qquad (II. 1)$$

где α — вещественный параметр, причем отберем из всех решений только те, которые являются конечными и однозначными. Последнее означает, что они

---

[1]) Надо иметь в виду, что, например,

$$\hat{M}_x^2 = i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \operatorname{ctg}\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right. +$$
$$\left. + \operatorname{ctg}\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) = -\hbar^2\left[\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \right.$$
$$+ \sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\operatorname{ctg}\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) + \operatorname{ctg}\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) +$$
$$\left. + \operatorname{ctg}^2\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right].$$

Аналогично вычисляется и $\hat{M}_y^2$.

удовлетворяют условию

$$\psi(\vartheta, \varphi + 2\pi) = \psi(\vartheta, \varphi). \qquad (II.2)$$

Попытаемся разделить переменные ϑ и φ, для чего попробуем искать решение в виде

$$\psi(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi). \qquad (II.3)$$

Подстановка функции (II.3) в уравнение (II.1) дает

$$\Phi \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \Theta \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \alpha\Theta\Phi = 0.$$

Разделив получившееся уравнение на $\Theta\Phi$ и умножив на $\sin^2\vartheta$, получим

$$\frac{1}{\Theta} \sin\vartheta \frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta}\right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \alpha \sin^2\vartheta = 0,$$

или

$$\frac{1}{\Theta} \sin\vartheta \frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta}\right) + \alpha \sin^2\vartheta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}. \qquad (II.4)$$

Левая часть уравнения зависит только от ϑ, правая — только от φ. Для соблюдения равенства при произвольных ϑ и φ необходимо, чтобы обе части соотношения (II.4) были равны одной и той же постоянной величине[1]), которую мы обозначим β^2. Таким образом, мы приходим к двум дифференциальным уравнениям:

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = \beta^2, \quad \text{или} \quad \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \beta^2\Phi = 0, \qquad (II.5)$$

$$\sin\vartheta \frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta}\right) + \alpha \sin^2\vartheta \cdot \Theta - \beta^2\Theta = 0. \qquad (II.6)$$

Решением уравнения (II.5) является функция

$$\Phi = Ce^{i\beta\varphi},$$

причем для выполнения условия (II.2) β должна быть вещественной величиной, имеющей целочисленное положительное или отрицательное значение (в частности, β может равняться нулю). Обозначив эту целочисленную величину буквой m, получим

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \qquad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots) \qquad (II.7)$$

---

[1]) Эту величину называют постоянной разделения.

Мы положили $C = 1/\sqrt{2\pi}$ для того, чтобы система функций была ортонормированной, т. е. чтобы выполнялось условие

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*_{m'} \Phi_{m''}\, d\varphi = \delta_{m'm''} \qquad (II.8)$$

(см. (19.6)).

Подставив в уравнение (II.6) m^2 вместо β^2, запишем его следующим образом:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right) + \left(\alpha - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right)\Theta = 0. \qquad (II.9)$$

Перейдем к новой переменной:

$$\eta = \cos\vartheta. \qquad (II.10)$$

Замена в уравнении (II.9) $d/d\vartheta$ на $(d/d\eta)(d\eta/d\vartheta) = -\sin\vartheta(d/d\eta)$ дает

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\left(-\sin\vartheta\frac{d}{d\eta}\right)\left[\sin\vartheta\left(-\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\eta}\right)\right] + \left(\alpha - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right)\Theta = 0.$$

Наконец, заменив $\sin^2\vartheta$ через $1 - \cos^2\vartheta = 1 - \eta^2$, придем к уравнению

$$\frac{d}{d\eta}\left[(1-\eta^2)\frac{d\Theta}{d\eta}\right] + \left(\alpha - \frac{m^2}{1-\eta^2}\right)\Theta = 0. \qquad (II.11)$$

Заметим, что фигурирующая в уравнении (II.11) функция $\Theta(\eta)$ имеет иной аналитический вид, чем функция $\Theta(\vartheta)$ в уравнении (II.9). Поэтому, строго говоря, функцию $\Theta(\eta)$ следовало бы обозначить другой буквой.

Оставим на время уравнение (II.11) и займемся многочленами степени n, которые определяются формулой

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!}\frac{d^n}{dx^n}[(x^2-1)^n]. \qquad (II.12)$$

Такие многочлены называются *полиномами Лежандра*. Положив в формуле (II.12) последовательно $n = 0$, $n = 1$, $n = 2$, можно получить выражения первых трех полиномов:

$$P_0 = 1, \quad P_1 = x, \quad P_2 = \frac{1}{2}(3x^2 - 1). \qquad (II.13)$$

Положив $n=4$, 5 и т. д., можно вычислить и последующие полиномы. Однако нахождение этих полиномов можно осуществить проще, воспользовавшись рекуррентной формулой, которую мы приведем без доказательства. Эта формула связывает три последовательных полинома и выглядит следующим образом:

$$P_{n+1}(x)=\frac{2n+1}{n+1}xP_n(x)-\frac{n}{n+1}P_{n-1}(x). \quad (\text{II. }14)$$

С помощью этой формулы легко найти, что

$$P_3=\frac{1}{2}(5x^3-3x), \quad P_4=\frac{1}{8}(35x^4-30x^2+3) \quad \text{и т. д.} \quad (\text{II. }15)$$

Найдем дифференциальное уравнение, решениями которого являются полиномы Лежандра. Для этого рассмотрим вспомогательную функцию

$$w=(x^2-1)^n.$$

Продифференцировав эту функцию по x, получим тождество

$$w'\equiv n(x^2-1)^{n-1}2x\equiv\frac{2nwx}{x^2-1},$$

откуда

$$w'(x^2-1)-2nwx\equiv 0.$$

Продифференцируем это тождество $n+1$ раз по x, приняв во внимание, что

$$(uv)^{(n+1)}=u^{(n+1)}v+(n+1)u^{(n)}v'+\frac{(n+1)n}{2}u^{(n-1)}v''+\ldots$$

В результате получим соотношение

$$w^{(n+2)}(x^2-1)+(n+1)w^{(n+1)}2x+\frac{(n+1)n}{2}w^{(n)}2-$$
$$-2nw^{(n+1)}x-2n(n+1)w^{(n)}=0,$$

которое упрощается следующим образом:

$$w^{(n+2)}(x^2-1)+w^{(n+1)}2x-n(n+1)w^{(n)}=0.$$

Отсюда получаем дифференциальное уравнение для функции $w^{(n)}$

$$(x^2-1)(w^{(n)})''+2x(w^{(n)})'-n(n+1)w^{(n)}=0. \quad (\text{II.}16)$$

Функция $w^{(n)} = \frac{d^n}{dx^n}[(x^2-1)^n]$ отличается от $P_n(x)$ только множителем $1/2^n n!$ (см. (II.12)). Следовательно, $P_n(x)$ также удовлетворяет соотношению (II.16). Отсюда заключаем, что полиномы Лежандра являются решениями дифференциального уравнения

$$(x^2-1)y'' + 2xy' - \gamma y = 0, \qquad \text{(II.17)}$$

отвечающими значениям параметра γ, равным $n(n+1)$.

Уравнение (II.17) можно записать в виде

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2)y'] + \gamma y = 0. \qquad \text{(II.18)}$$

Уравнение (II.17), равно как и (II.18), называется *уравнением Лежандра.*

Можно доказать, что полиномы Лежандра ортогональны на промежутке $[-1, +1]$. Это означает, что [1])

$$\int_{-1}^{+1} P_n^*(x) P_l(x)\,dx = \int_{-1}^{+1} P_n(x) P_l(x)\,dx = 0 \quad \text{при} \quad n \neq l. \qquad \text{(II.19)}$$

Так называемый квадрат нормы полинома имеет следующее значение:

$$\int_{-1}^{+1} P_n^*(x) P_n(x)\,dx = \int_{-1}^{+1} P_n(x) P_n(x)\,dx = \frac{2}{2n+1}. \qquad \text{(II.20)}$$

Установим еще два важных свойства полиномов Лежандра. Во-первых, докажем, что $P_n(x)$ является четной функцией при четном n и нечетной — при нечетном n. Для этого заменим в формуле (II.12) x на $-x$ и соответственно dx на $-dx = (-1)\,dx$, в результате чего получим

$$P_n(-x) = \frac{1}{2^n n!}\,\frac{d^n}{(-1)^n\,dx^n}\{[(-x)^2-1]^n\} =$$
$$= \frac{1}{2^n n!}\,\frac{1}{(-1)^n}\,\frac{d^n}{dx^n}\{[x^2-1]^n\} = \frac{1}{(-1)^n}P_n(x) = (-1)^n P_n(x).$$

---

[1]) Полиномы Лежандра вещественны, поэтому $P_n^*(x) = P_n(x)$.

Таким образом,

$$P_n(-x)=(-1)^n P_n(x), \qquad \text{(II.21)}$$

что и требовалось доказать.

Теперь вычислим значение $P_n(x)$ при $x=1$. С этой целью перейдем в формуле (II.12) от x к новой переменной ε, связанной с x соотношением $x=1+\varepsilon$, и затем найдем предел получившегося выражения при $\varepsilon\to 0$. При переходе от x к ε учтем, что $dx=d\varepsilon$ и, следовательно, $d/dx=d/d\varepsilon$. Таким образом, подстановка в (II.12) $x=1+\varepsilon$ дает

$$P_n(1+\varepsilon)=\frac{1}{2^n n!}\frac{d^n}{d\varepsilon^n}[\varepsilon^n(2+\varepsilon)^n]=$$
$$=\frac{1}{2^n n!}\left\{\left(\frac{d^n}{d\varepsilon^n}\varepsilon^n\right)(2+\varepsilon)^n+\right.$$
$$+n\left(\frac{d^{n-1}}{d\varepsilon^{n-1}}\varepsilon^n\right)\left[\frac{d}{d\varepsilon}(2+\varepsilon)^n\right]+\ \dots$$
$$\left.\dots+(\varepsilon^n)\left[\frac{d^n}{d\varepsilon^n}(2+\varepsilon)^n\right]\right\}=\frac{1}{2^n n!}\{n!\,(2+\varepsilon)^n+$$
$$+n\,(n!\varepsilon)\left[n\,(2+\varepsilon)^{n+1}\right]+\ \dots\ +\varepsilon^n n!\}.$$

Все члены, стоящие в фигурных скобках, кроме первого, содержат множитель ε в степени от 1 до n. Поэтому при $\varepsilon\to 0$ получим, что

$$P_n(1)=1. \qquad \text{(II.22)}$$

Из формул (II.21) и (II.22) вытекает, что

$$P_n(-1)=(-1)^n P_n(1)=(-1)^n. \qquad \text{(II.23)}$$

Теперь обратимся к дифференциальному уравнению (II.11). Напишем его, заменив η буквой x и Θ — буквой y:

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2)y']+\left(\alpha-\frac{m^2}{1-x^2}\right)y=0. \qquad \text{(II.24)}$$

Попробуем искать решение этого уравнения в виде

$$y=(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}u(x). \qquad \text{(II.25)}$$

Напомним, что число m может принимать как положительные, так и отрицательные значения (см. (II.7)). В выражении (II.25) взят модуль m.

Подстановка функции (II. 25) в уравнение (II. 24) приводит после несложных преобразований к следующему дифференциальному уравнению для $u(x)$:

$$(x^2-1)u''+2(|m|+1)xu'+[|m|(|m|+1)-\alpha]u=0. \tag{II. 26}$$

Докажем, что при $\alpha=n(n+1)$ этому уравнению удовлетворяет функция

$$u(x)=\frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}}P_n(x),$$

где $P_n(x)$ — полином Лежандра. С этой целью напишем уравнение (II. 17), положив в нем $\gamma=n(n+1)$ и $y=P_n(x)$:

$$(x^2-1)P_n''+2xP_n'-n(n+1)P_n=0.$$

Продифференцировав это уравнение $|m|$ раз по x, получим

$$\left(\frac{d^{|m|}P_n}{dx^{|m|}}\right)''(x^2-1)+|m|\left(\frac{d^{|m|}P_n}{dx^{|m|}}\right)'2x+$$

$$+\frac{|m|(|m|-1)}{2}\left(\frac{d^{|m|}P_n}{dx^{|m|}}\right)2+$$

$$+\left(\frac{d^{|m|}P_n}{dx^{|m|}}\right)'2x+|m|\left(\frac{d^{|m|}P_n}{dx^{|m|}}\right)2-n(n+1)\left(\frac{d^{|m|}P_n}{dx^{|m|}}\right)=0$$

или после преобразований:

$$(x^2-1)\left(\frac{d^{|m|}P_n}{dx^{|m|}}\right)''+2(|m|+1)x\left(\frac{d^{|m|}P_n}{dx^{|m|}}\right)'+$$

$$+[|m|(|m|+1)-n(n+1)]\left(\frac{d^{|m|}P_n}{dx^{|m|}}\right)=0. \tag{II. 27}$$

Из сравнения уравнений (II. 26) и (II. 27) следует, что функция $u(x)=\frac{d^{|m|}P_n}{dx^{|m|}}$ удовлетворяет уравнению (II. 26) при условии, что $\alpha=n(n+1)$. Приняв во внимание (II. 25), можно утверждать, что в случае, когда $\alpha=n(n+1)$, решением уравнения (II. 24) является функция

$$P_n^m(x)=(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}}P_n(x). \tag{II. 28}$$

Функции $P_n^m(x)$ называются *присоединенными полиномами Лежандра*. Поскольку $(n+1)$-я производная от многочлена n-й степени равна нулю, функции (II.28) отличны от нуля только при $|m| \leqslant n$.

Отметим, что единственными конечными на промежутке $[-1, +1]$ решениями уравнения (II.24) являются присоединенные полиномы Лежандра. Следовательно, эти полиномы представляют собой собственные функции дифференциального уравнения (II.24), а числа $n(n+1)$ — собственные значения этого уравнения ($n = 0, 1, 2, \ldots$).

Для функций (II.28) выполняется соотношение

$$\int_{-1}^{+1} P_n^m(x) P_l^m(x)\, dx = \frac{2}{2n+1} \frac{(n+|m|)!}{(n-|m|)!} \delta_{nl}. \qquad \text{(II.29)}$$

Таким образом, полиномы P_n^m взаимно ортогональны.

Для присоединенных полиномов Лежандра имеются рекуррентные формулы

$$xP_n^m(x) = \frac{n-|m|+1}{2n+1} P_{n+1}^m(x) + \frac{n+|m|}{2n+1} P_{n-1}^m(x), \qquad \text{(II.30)}$$

$$\sqrt{1-x^2}\, P_n^{m+1}(x) = \frac{(n-|m|)(n-|m|+1)}{2n+1} P_{n+1}^m(x) - \frac{(n+|m|)(n+|m|+1)}{2n+1} P_{n-1}^m(x). \qquad \text{(II.31)}$$

Итак, уравнение (II.11) имеет конечные решения только при $\alpha = l(l+1)$, где $l = 0, 1, 2, \ldots$[1]), причем этими решениями являются функции $P_l^m(\eta)$. Чтобы сделать систему этих решений ортонормированной, запишем их в соответствии с (II.29) следующим образом:

$$\Theta_{lm}(\eta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^m(\eta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} (1-\eta^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(\eta).$$

Осуществив замену $\eta = \cos\vartheta$ (см. (II.10)), получим

[1]) Имея в виду физические приложения, мы вместо n написали l.

ортонормированную систему решений уравнения (II. 9):

$$\Theta_{lm}(\vartheta)=\sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}P_l^m(\cos\vartheta)=$$
$$=\sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}\sin^{|m|}\vartheta\frac{d^{|m|}}{d(\cos\vartheta)^{|m|}}P_l(\cos\vartheta) \qquad \text{(II. 32)}$$

(мы воспользовались тем, что $(1-\cos^2\vartheta)^{\frac{|m|}{2}}=$ $=\sin^{|m|}\vartheta$).

Наконец, перемножив функции (II. 7) и (II. 32), мы придем к решению уравнения (II. 1)

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}e^{im\varphi}P_l^m(\cos\vartheta)=$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}e^{im\varphi}\sin^{|m|}\vartheta\times$$
$$\times\frac{d^{|m|}}{d(\cos\vartheta)^{|m|}}P(\cos\vartheta). \qquad \text{(II. 33)}$$

Определяемые формулой (II. 29) функции $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ называются *сферическими*. Поскольку системы функций (II. 7) и (II. 32) ортонормированы, то и сферические функции (II. 33) являются ортонормированными. Это означает, что

$$\int_{-1}^{+1}\int_0^{2\pi}Y^*_{l'm'}(\vartheta,\varphi)Y_{l''m''}(\vartheta,\varphi)\,d(\cos\vartheta)\,d\varphi=$$
$$=\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}Y^*_{l'm'}(\vartheta,\varphi)Y_{l''m''}(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi=\delta_{l'l''}\delta_{m'm''}. \qquad \text{(II. 34)}$$

Обращение интеграла в нуль при $l'\neq l''$ происходит за счет множителя $\Theta(\vartheta)$ (см. (II. 29)), а обращение в нуль при $m'\neq m''$ — за счет $\Phi(\varphi)$ (см. (II. 8)).

Мы знаем, что пси-функции определены с точностью до фазового множителя вида $e^{i\alpha}$. Поэтому функции (II. 33) допускают умножение на любое комплексное число с модулем, равным единице. При этом они

по-прежнему будут удовлетворять уравнению (II. 1) и сохранят свойство (II. 34). В квантовой механике удобнее писать решение уравнения (II. 1) в виде

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) =$$
$$= (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}\, e^{im\varphi} P_l^m(\cos\vartheta) =$$
$$= (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}\, e^{im\varphi} \times$$
$$\times \sin^{|m|}\vartheta \frac{d^{|m|}}{d(\cos\vartheta)^{|m|}} P_l(\cos\vartheta). \qquad \text{(II. 35)}$$

Практически это означает, что для $m \leqslant 0$ решения берутся в виде (II. 33), а для $m > 1$ функции (II. 33) умножаются на $(-1)^m$.

Иногда в функцию (II. 35) добавляют множитель i^l. Функция (II. 35), как и (II. 33), называется сферической. Заметим, что в курсах математики рассматриваются, как правило, только сферические функции для $m \geqslant 0$.

Легко убедиться в том, что для функции (II. 35) имеет место соотношение

$$Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m Y^*_{lm}(\vartheta, \varphi), \qquad \text{(II. 36)}$$

где под m подразумевается положительное число.

Резюме. Уравнение (II. 1) имеет однозначные и конечные решения при значениях параметра α, равных

$$\alpha = l(l+1), \quad \text{где} \quad l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \qquad \text{(II. 37)}$$

Решениями являются сферические функции Y_{lm}, ортонормированные выражения которых определяются формулой (II. 35). Каждому собственному значению параметра α принадлежат $2l+1$ собственных функций Y_{lm}, отличающихся значениями числа m, которое при данном l может быть равно

$$m = -l,\ -l+1,\ \ldots,\ -1,\ 0,\ 1,\ \ldots,\ l-1,\ l. \qquad \text{(II. 38)}$$

III. Полиномы Эрмита

Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$f''(x) - 2xf'(x) + \lambda f(x) = 0. \qquad \text{(III. 1)}$$

Попытаемся найти решения этого уравнения, остаю-

щиеся конечными при любых значениях x. Попробуем искать такое решение в виде ряда

$$f(x) = \sum_{k=0} a_k x^k. \qquad \text{(III. 2)}$$

Число членов ряда оставим пока неопределенным. Производные функции (III. 2) равны

$$f'(x) = \sum_{k=0} k a_k x^{k-1}, \qquad \text{(III. 3)}$$

$$f''(x) = \sum_{k=0} k(k-1) a_k x^{k-2} = \sum_{k=2} k(k-1) a_k x^k =$$

$$= \sum_{k=0} (k+2)(k+1) a_{k+2} x^k. \qquad \text{(III. 4)}$$

Мы отбросили в сумме (III. 4) равные нулю члены, соответствующие $k=0$ и $k=1$, а затем заменили в этой сумме k на $k+2$.

Подставим функцию (III. 2) и ее производные (III. 3) и (III. 4) в уравнение (III. 1):

$$\sum_{k=0} (k+2)(k+1) a_{k+2} x^k - 2x \sum_{k=0} k a_k x^{k-1} + \lambda \sum_{k=0} a_k x^k = 0.$$

Внеся x под знак второй суммы и объединив затем все три суммы в одну, получим соотношение

$$\sum_{k=0} [(k+2)(k+1) a_{k+2} - (2k-\lambda) a_k] x^k = 0.$$

Соотношение должно выполняться при любых значениях x. Это возможно, если коэффициенты при всех степенях x будут равны нулю. Таким образом, должно выполняться условие

$$(k+2)(k+1) a_{k+2} - (2k-\lambda) a_k = 0 \quad (k = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots).$$

Отсюда вытекает рекуррентная формула для коэффициентов a_k

$$a_{k+2} = \frac{2k-\lambda}{(k+2)(k+1)} a_k. \qquad \text{(III. 5)}$$

Поскольку рекуррентная формула определяет коэффициент a_{k+2} через коэффициент a_k, в сумме (III. 2) присутствуют члены только с четными или только с нечетными степенями x.

Покажем, что бесконечный ряд (III. 2) с коэффициентами, удовлетворяющими соотношению (III. 5), ведет себя при $x \to \infty$, как e^{x^2}. При больших k

рекуррентная формула (III. 5) может быть упрощена следующим образом:

$$a_{k+2} \approx \frac{2}{k+2} a_k. \qquad \text{(III. 6)}$$

Распространив эту формулу на любые k, получим

$$a_2 \approx \frac{2}{0+2} a_0 = \frac{1}{1} a_0 \qquad = \frac{1}{1!} a_0,$$
$$a_4 \approx \frac{2}{2+2} a_2 \approx \frac{1}{2}\frac{1}{1} a_0 \qquad = \frac{1}{2!} a_0,$$
$$a_6 \approx \frac{2}{4+2} a_4 \approx \frac{1}{3}\frac{1}{2}\frac{1}{1} a_0 = \frac{1}{3!} a_0,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$a_{2k} \approx \cdots\cdots\cdots\cdots = \frac{1}{k!} a_0,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Подстановка этих значений в (III. 2) дает

$$f(x) = \sum_{k=0} a_{2k} x^{2k} \approx a_0 \sum_{k=0} \frac{x^{2k}}{k!}. \qquad \text{(III. 7)}$$

То обстоятельство, что мы вычислили начальные коэффициенты ряда по формуле (III. 6), справедливой лишь при больших k, не играет заметной роли, так как вклад первых членов ряда при больших x не является существенным.

Легко проверить, что разложение функции e^{x^2} в ряд Маклорена имеет вид

$$e^{x^2} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{2k}}{k!}.$$

Сравнение этой формулы с (III. 7) показывает, что бесконечный ряд (III. 2) с коэффициентами, удовлетворяющими формуле (III. 5), ведет себя при $x \to \infty$, как e^{x^2}, т. е. неограниченно растет. Мы провели доказательство в предположении, что отличны от нуля коэффициенты a_k с четными номерами k. Аналогично можно провести доказательство в предположении, что отличны от нуля коэффициенты с нечетными k.

Таким образом, сумма (III. 2) может представлять собой конечное при всех значениях x решение уравнения (III. 1) только в том случае, если число слагае-

мых в ней будет конечным. Для этого коэффициенты a_k, начиная с некоторого значения k, должны быть нулями.

Пусть $a_n \neq 0$, а $a_{n+2} = 0$. Тогда в соответствии с (III. 5) и все последующие коэффициенты будут равны нулю. Согласно (III. 5) коэффициент a_{n+2} будет равен нулю при $a_n \neq 0$ в том случае, если $2n - \lambda = 0$. Отсюда получаются значения параметра λ, при которых решения уравнения (III. 1), выражаемые суммой (III. 5), конечны:

$$\lambda = 2n \quad (n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots). \qquad \text{(III. 8)}$$

Числа (III. 8) являются собственными значениями уравнения (III. 1). При этих значениях параметра λ уравнение (III. 1) принимает вид

$$f''(x) - 2xf'(x) + 2nf(x) = 0. \qquad \text{(III. 9)}$$

Собственные функции этого уравнения представляют собой многочлены степени n:

$$H_n(x) = \sum_{k=0}^{n} a_k x^k,$$

коэффициенты которых удовлетворяют условию

$$a_{k+2} = \frac{2(k-n)}{(k+2)(k+1)} a_k \qquad \text{(III. 10)}$$

(мы подставили значение (III. 8) в формулу (III. 5)). Такие многочлены называются *полиномами Эрмита*.

Последним отличным от нуля коэффициентом полинома $H_n(x)$ будет a_n. Следовательно, при n четном в полиноме содержатся только четные степени x, а при n нечетном — только нечетные степени x. Действительно, возьмем четное n, например, $n = 4$. Допустим, что коэффициенты a_1 и a_3 отличны от нуля. Тогда, согласно (III. 10), отличными от нуля будут и все последующие a_k с нечетными k и ряд получится бесконечным. Аналогично в случае нечетного n все a_k с четными k должны быть нулями.

Формула (III. 10) позволяет выразить коэффициенты a_k через a_0 (при четном n) либо через a_1 (при нечетном n). Значения a_0 или a_1 для каждого $H_n(x)$ определяются из условия нормировки.

Полиномы Эрмита можно представить в виде

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n}(e^{-x^2}) \quad (n = 0, 1, 2, \ldots). \quad \text{(III. 11)}$$

Чтобы доказать это, покажем, что функции (III. 11) удовлетворяют дифференциальному уравнению (III. 9). Для этого введем вспомогательную функцию

$$w = e^{-x^2}. \quad \text{(III. 12)}$$

Приняв во внимание выражение (III. 11), можно написать, что

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} w^{(n)},$$

откуда следует, что n-я производная функции (III. 12) равна

$$w^{(n)} = (-1)^n e^{-x^2} H_n(x). \quad \text{(III. 13)}$$

Вычислим первую и вторую производные функции (III. 13):

$$[w^{(n)}]' = (-1)^n e^{-x^2} (H_n' - 2xH_n), \quad \text{(III. 14)}$$

$$[w^{(n)}]'' = (-1)^n e^{-x^2} (H_n'' - 4xH_n' + 4x^2 H_n - 2H_n). \quad \text{(III. 15)}$$

Теперь продифференцируем функцию (III. 12) по x:

$$w' = -2xe^{-x^2} = -2xw.$$

Мы пришли к тождеству

$$w' + 2xw \equiv 0.$$

Продифференцируем это тождество $n+1$ раз по x:

$$(w')^{(n+1)} + (2xw)^{(n+1)} \equiv 0. \quad \text{(III. 16)}$$

Производная n-го порядка от произведения двух функций u и v вычисляется по формуле

$$(uv)^{(n)} = \sum_{k=0}^{n} \frac{n!}{k!\,(n-k)!} u^{(n-k)} v^{(k)}. \quad \text{(III. 17)}$$

Согласно этой формуле

$$(2x \cdot w)^{(n+1)} = \sum_{k=0}^{n+1} \frac{(n+1)!}{k!\,(n+1-k)!} (2x)^{(n+1-k)} w^{(k)}.$$

В этом выражении отличны от нуля только последние два члена, равные $(n+1)\,2w^{(n)} + 2xw^{(n+1)}$. Под-

становка их в (III. 16) дает

$$(w')^{(n+1)}+2(n+1)w^{(n)}+2xw^{(n+1)}\equiv 0.$$

Перепишем это тождество следующим образом

$$[w^{(n)}]''+2x[w^{(n)}]'+2(n+1)w^{(n)}\equiv 0.$$

Наконец, подставив вместо $w^{(n)}$, $[w^{(n)}]'$ и $[w^{(n)}]''$ их значения (III. 13), (III. 14) и (III. 15) и разделив получившееся соотношение на $(-1)^n e^{-x^2}$, придем к уравнению

$$H_n''-2xH_n'+2nH_n=0. \qquad \text{(III. 18)}$$

Сравнение с (III. 9) дает, что определяемые формулой (III. 11) многочлены удовлетворяют уравнению (III. 9) и, следовательно, тождественны с полиномами Эрмита.

Можно доказать, что определяемые формулой (III. 11) полиномы $H_n(x)$ ортогональны с весом e^{-x^2}. Это означает, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(x)\,H_m(x)\,e^{-x^2}\,dx=0 \quad (n\neq m). \qquad \text{(III. 19)}$$

При $n=m$ интеграл (III. 19) отличен от нуля и имеет следующее значение

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [H_n(x)]^2\,e^{-x^2}\,dx=n!2^n\sqrt{\pi}. \qquad \text{(III. 20)}$$

Продифференцируем функцию (III. 11) по x:

$$H_n'=\frac{d}{dx}\left\{(-1)^n e^{x^2}\frac{d^n}{dx^n}(e^{-x^2})\right\}=$$

$$=(-1)^n\,2xe^{x^2}\frac{d^n}{dx^n}(e^{-x^2})-(-1)^{n+1}e^{x^2}\frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}}(e^{-x^2})$$

(вместо $(-1)^n$ мы написали $-(-1)^{n+1}$). Полученное нами выражение можно записать следующим образом:

$$H_n'=2xH_n-H_{n+1} \qquad \text{(III. 21)}$$

Продифференцируем это соотношение еще раз по x:

$$H_n''=2H_n+2xH_n'-H_{n+1}'$$

Заменим H'_n и H'_{n+1} в соответствии с (III. 21). В результате получим

$$H''_n = 2H_n + 2x\left[2xH_n - H_{n+1}\right] - \left[2xH_{n+1} - H_{n+2}\right] =$$
$$= (2 + 4x^2)H_n - 4xH_{n+1} + H_{n+2}. \quad \text{(III. 22)}$$

Подстановка выражений (III. 21) и (III. 22) в уравнение (III. 18) приводит к следующему рекуррентному соотношению между функциями H_n, H_{n+1} и H_{n+2}:

$$H_{n+2}(x) - 2xH_{n+1}(x) + 2(n+1)H_n(x) = 0. \quad \text{(III. 23)}$$

С помощью этого соотношения, зная $H_0(x)$ и $H_1(x)$, можно вычислить все полиномы высших порядков. Первые два полинома легко вычислить непосредственно по формуле (III. 11):

$$H_0(x) = (-1)^0 e^{x^2}\frac{d^0}{dx^0}(e^{-x^2}) = e^{x^2}\cdot e^{-x^2} = 1, \quad \text{(III. 24)}$$

$$H_1(x) = (-1)^1 e^{x^2}\frac{d}{dx}(e^{-x^2}) = -e^{x^2}(-2xe^{-x^2}) = 2x. \quad \text{(III. 25)}$$

Далее пользуемся соотношением (III. 23):

$$H_2(x) = 2xH_1(x) - 2(0+1)H_0(x) =$$
$$= 2x\cdot 2x - 2\cdot 1 = 4x^2 - 2, \quad \text{(III. 26)}$$

$$H_3(x) = 2xH_2(x) - 2(1+1)H_1(x) =$$
$$= 2x(4x^2 - 2) - 4\cdot 2x = 8x^3 - 12x \quad \text{(III. 27)}$$

и т. д.

IV. Некоторые сведения из теории функций комплексной переменной

Функцией комплексной переменной $z = x + iy$ называется выражение

$$f(z) = u(x, y) + iv(x, y), \quad \text{(IV. 1)}$$

где $u(x, y)$ и $v(x, y)$ — вещественные функции вещественных переменных x и y.

Функция (IV. 1) бывает определена в некоторой области изменений переменной z (т. е. в некоторой области на плоскости x, y). Эта область может быть

односвязной либо *многосвязной*. Область называется односвязной, если любой замкнутый контур, лежащий внутри области, содержит внутри себя только точки, принадлежащие этой области. Область, не удовлетворяющая этому условию, называется многосвязной. Односвязность области означает отсутствие в ней «дырок». На рис. IV. 1 область R_1 является односвязной, область R_2 — многосвязной.

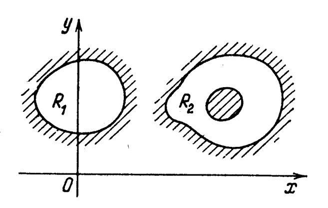


Рис. IV. 1

Функция $f(z)$ называется дифференцируемой в некоторой области, если в каждой точке области существует предел

$$\frac{df}{dz} = \lim_{\Delta z \to 0} \frac{f(z+\Delta z) - f(z)}{\Delta z} = \lim_{\Delta z \to 0} \frac{\Delta f(z)}{\Delta z}, \quad \text{(IV. 2)}$$

величина которого не зависит от характера стремления Δz к нулю.

Функция однозначная, конечная и дифференцируемая в некоторой области называется *аналитической* в этой области. Точка $z = z_{\text{ос}}$, в которой функция $f(z)$ не имеет производной, называется *особой*.

Если $f(z)$ аналитическая в односвязной области R, то интеграл от этой функции по любому контуру Γ, лежащему в R, равен нулю:

$$\oint_{\Gamma} f(z)\,dz = 0. \quad \text{(IV. 3)}$$

Это утверждение называется *теоремой Коши*.

Из теоремы Коши вытекает, что величина линейного интеграла от аналитической функции, взятого по замкнутому контуру, охватывающему дырку в многосвязной области, для всех таких контуров одинакова:

$$\oint_{\Gamma_1} f(z)\,dz = \oint_{\Gamma_2} f(z)\,dz.$$

При изменении направления обхода по контуру знак интеграла изменяется на обратный. Поэтому надо условиться о том, какое направление обхода мы будем считать положительным и какое — отрицательным. В теории функций комплексной переменной принято

считать положительным направление обхода против часовой стрелки. Это сделано для того, чтобы при обходе в положительном направлении контура, заключающего в себе начало координат, азимутальный угол φ возрастал. В соответствии с таким выбором в дальнейшем символ $\oint$ всегда будет означать интеграл, вычисленный при положительном направлении обхода.

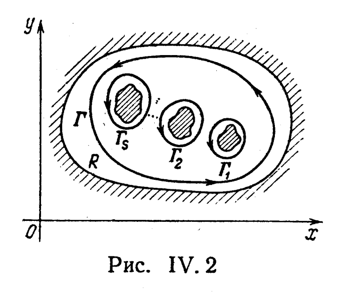


Рис. IV.2

Пусть в области R, в которой определена функция $f(z)$, имеется s дыр: R_1, R_2, ..., R_s (рис. IV.2). С помощью теоремы Коши можно доказать, что в этом случае справедливо соотношение

$$\oint_{\Gamma} f(z)\,dz = \sum_{k=1}^{s} \oint_{\Gamma_k} f(z)\,dz, \qquad \text{(IV.4)}$$

где Γ — контур, охватывающий все дыры, Γ_k — контур, охватывающий только k-ю дыру.

Функцию комплексной переменной можно разложить в ряд Тейлора

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(z_0)}{n!}(z - z_0)^n. \qquad \text{(IV.5)}$$

Здесь z_0 — фиксированная точка, в окрестности которой осуществляется разложение. Представление функции в виде (IV.5) правомерно для всех z, удовлетворяющих условию $|z - z_0| < |z_{oc} - z_0|$, где z_{oc} — ближайшая к z_0 особая точка.

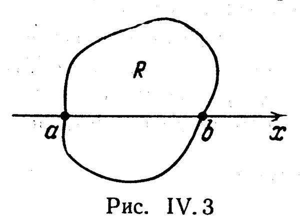


Рис. IV.3

Аналитическое продолжение. Можно доказать следующее утверждение: пусть на отрезке $[a, b]$ вещественной оси x задана непрерывная функция $f(x)$ вещественной переменной; тогда в некоторой области R комплексной плоскости (рис. IV.3), содержащей отрезок $[a, b]$ вещественной оси, может существовать

только одна аналитическая функция $f(z)$ комплексной переменной z, принимающая данные значения $f(x)$ на отрезке $[a, b]$. Эта единственная функция $f(z)$ называется *аналитическим продолжением* функции $f(x)$ вещественной переменной x в комплексную область R.

Ряд Лорана. Допустим, что функция $f(z)$ аналитическая во всей области $|z - z_0| < R$, кроме точки z_0, которая является особой. В этом случае для z, удовлетворяющих условию $0 < |z - z_0| < R$, функцию можно представить в виде

$$f(z) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n (z - z_0)^n, \tag{IV.6}$$

где

$$a_n = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{f(z')\,dz'}{(z' - z_0)^{n+1}}. \tag{IV.7}$$

Интегрирование в (IV.7) производится по произвольному контуру, охватывающему точку z_0 и не выходящему за пределы области $|z - z_0| < R$.

Выражение (IV.6) называется *рядом Лорана.* Этот ряд отличается от ряда Тейлора наличием членов с отрицательными степенями $z - z_0$.

С помощью ряда Лорана можно осуществить классификацию изолированных особых точек. Эта классификация устанавливается в зависимости от числа членов с отрицательными значениями n в разложении Лорана (IV.6). Возможны три случая.

1. Члены с отрицательными n отсутствуют, так что разложение начинается с члена, равного a_0. Если первоначально заданное значение $f(z_0)$ не совпадает с a_0 или $f(z)$ не была определена в точке z_0, то z_0 называется *устранимой особой точкой*. Положив $f(z_0) = a_0$, мы устраним разрыв функции в точке z_0 и сделаем функцию аналитической во всей окрестности z_0, включая и саму точку z_0.

2. Число членов в (IV.6) с отрицательными значениями n не равно нулю, но конечно, причем все a_{-n} с $n > N \neq 0$ равны нулю, а коэффициент $a_{-N} \neq 0$, т. е.

$$f(z) = \sum_{n=-N}^{+\infty} a_n (z - z_0)^n. \tag{IV.8}$$

В этом случае точка z_0 называется *полюсом порядка* N функции $f(z)$. Разложение функции в окрестности

полюса N-го порядка начинается с члена

$$\frac{a_{-N}}{(z-z_0)^N}. \qquad \text{(IV. 9)}$$

Полюс первого порядка называют *простым полюсом.*

Можно доказать, что при $z \to z_0$ (z_0 — полюс) модуль функции (IV. 8) неограниченно возрастает независимо от способа стремления z к полюсу z_0. Функция $\varphi(z)$, обратная функция $f(z)$, имеющей в z_0 полюс порядка N, имеет в z_0 нуль порядка N[1]).

3. Число членов с отрицательными значениями n в разложении Лорана бесконечно велико. В этом случае точка z_0 называется *существенно особой точкой.*

Между полюсом порядка N и существенной особой точкой имеются следующие главные различия. Полюс порядка N можно устранить, умножив функцию $f(z)$ на $(z-z_0)^N$. Существенно особую точку подобным образом устранить невозможно. При стремлении z к полюсу любого порядка N функция имеет определенный предел, равный бесконечности. При стремлении z к существенно особой точке функция не имеет ни конечного, ни бесконечного предельного значения. В зависимости от способа стремления z к z_0 получаются последовательности значений $f(z)$, сходящиеся к различным пределам.

Теория вычетов. Вычетом аналитической функции $f(z)$ в изолированной особой точке z_0 называется[2])

$$\text{Выч}\,[f(z), z_0] = \frac{1}{2\pi i} \oint\limits_{\Gamma} f(z')\,dz', \qquad \text{(IV. 10)}$$

где Γ — произвольный контур, охватывающий только данную особую точку z_0. Интегрирование осуществляется в положительном направлении обхода. Заметим, что для контура, не охватывающего особых точек, выражение (IV. 10), согласно (IV. 3), равно нулю.

---

[1]) Функция $\varphi(z)$ имеет в точке z_0 нуль порядка N, если в этой точке первые N коэффициентов разложения $\varphi(z)$ в ряд Тейлора равны нулю. В этом случае разложение начинается с члена

$$\frac{1}{N!} f^{(N)}(z_0)(z-z_0)^N$$

($f^{(N)}(z_0) \neq 0$).

[2]) Вычет обозначается также символом: $\text{res}[f(z), z_0]$.

Сравнение (IV. 10) с (IV. 7) дает, что вычет совпадает с коэффициентом ряда Лорана для $n = -1$:

$$\text{Выч}\,[f(z),\ z_0] = a_{-1}. \tag{IV. 11}$$

Рассмотрим контур Г, охватывающий несколько изолированных особых точек: $z_1, z_2, \ldots, z_s$ (рис. IV. 4). Окружим эти точки контурами $\Gamma_1, \Gamma_2, \ldots, \Gamma_s$. Согласно формуле (IV. 4)

$$\oint_{\Gamma} f(z)\,dz = \sum_{k=1}^{s} \oint_{\Gamma_k} f(z)\,dz = 2\pi i \sum_{k=1}^{s} \text{Выч}\,[f(z),\ z_k]. \tag{IV. 12}$$

Мы пришли к основной в теории вычетов теореме, которая гласит: *интеграл от аналитической функции, взятый по контуру, охватывающему несколько особых точек, равен произведению $2\pi i$ на сумму вычетов функции во всех точках.*

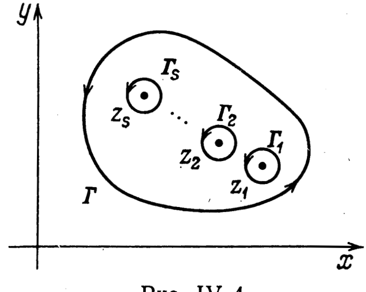


Рис. IV. 4

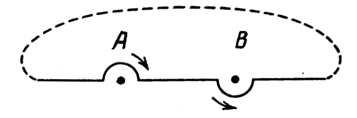


Рис. IV. 5

Иногда изолированные особые точки располагаются на самом контуре интегрирования (рис. IV. 5). В этом случае нужно деформировать контур так, чтобы он обходил данную точку по полуокружности бесконечно малого радиуса. При этом можно либо исключить точку (см. *A* на рис. IV. 5), либо включить ее (см. *B* на рис. IV. 5) в область, охватываемую контуром.

В бесконечно малой окрестности точки функцию можно считать практически постоянной. Поэтому интеграл по полуокружности можно положить равным половине вычета функции в данной точке, взятого со знаком минус в точке *A* (интегрирование по часовой стрелке) и со знаком плюс в точке *B* (интегрирование против часовой стрелки). Эту половину с ее знаком нужно добавить к левой части или, что то же

самое, вычесть из правой части формулы (IV. 12). Далее, в случае A вычет в данной точке не входит в сумму вычетов, стоящую в правой части формулы, так что в конечном счете справа появится добавка, равная половине вычета в рассматриваемой точке. В случае B точка вносит в правую часть вклад, равный вычету в этой точке, но зато вычитается половина того же вычета, так что в конечном счете результат будет тот же — справа появится добавка, равная половине вычета. Таким образом, конечный результат не зависит от способа обхода (A или B). Во всех случаях особая точка, расположенная на контуре, вносит в правую часть формулы (IV. 12) половину того вклада, который она внесла бы, находясь внутри контура.

В случае, когда изолированная особая точка лежит на контуре интегрирования, используется также другой прием. Он заключается в том, что особую точку смещают с контура на расстояние ε, а по завершении вычислений делают предельный переход $\varepsilon \to 0$.

Согласно формуле (IV. 10) для определения вычетов нужно вычислять контурные интегралы от функции $f(z)$. Если особая точка z_0 является простым полюсом (т. е. полюсом первого порядка), вычисление вычета можно осуществить более простым способом. В этом случае разложение функции в окрестности z_0 имеет вид

$$f(z) = a_{-1}(z - z_0)^{-1} + a_0 + a_1(z - z_0) + \ldots$$

Умножим обе части на $(z - z_0)$ и совершим предельный переход $z \to z_0$. В результате получим, что

$$\text{Выч}\,[f(z),\ z_0] = a_{-1} = \lim_{z \to z_0} (z - z_0) f(z). \quad \text{(IV. 13)}$$

Вычисление определенных интегралов с помощью вычетов. Теория вычетов оказывается очень полезной при вычислении многих интегралов от функций вещественной переменной. Приведем несколько примеров.

Вычислим интеграл

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^2 + 1}. \quad \text{(IV. 14)}$$

Для этого рассмотрим интеграл

$$\mathcal{J} = \oint_{\Gamma} \frac{dz}{z^2+1}, \qquad \text{(IV. 15)}$$

где Г имеет вид, показанный на рис. IV.6 ($R > 1$). Представив подынтегральную функцию в виде

$$f(z) = \frac{1}{z^2+1} = \frac{1}{(z+i)(z-i)},$$

Рис. IV. 6

легко установить, что она имеет два простых полюса в точках $z_1 = +i$ и $z_2 = -i$. Воспользовавшись формулой (IV. 13), найдем, что

$$\text{Выч}\,[f(z),\, i] = \lim_{z\to i}(z-i)\,f(z) = \lim_{z\to i}\frac{1}{z+i} = \frac{1}{2i}. \qquad \text{(IV. 16)}$$

Вычет в точке $-i$ равен $-1/2i$.

Представим интеграл (IV. 15) в виде двух интегралов, один из которых берется по отрезку оси x, а другой — по полуокружности. Во втором интеграле перейдем к полярным координатам в соответствии с формулой: $z = Re^{i\varphi}$. Кроме того, воспользуемся формулой (IV. 12). В результате получим

$$\mathcal{J} = \int_{-R}^{+R}\frac{dx}{x^2+1} + \int_0^{\pi}\frac{iRe^{i\varphi}\,d\varphi}{R^2e^{2i\varphi}+1} = 2\pi i\,\text{Выч}\,[f(z),\, i] = 2\pi i\,\frac{1}{2i} = \pi.$$

Теперь устремим R к бесконечности. При этом второй интеграл обратится в нуль, так как он имеет величину порядка $1/R$, и мы получим интересующий нас результат:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dx}{x^2+1} = \pi. \qquad \text{(IV. 17)}$$

Рекомендуем убедиться в том, что, взяв в качестве контура отрезок оси x и нижнюю полуокружность, мы получили бы тот же самый результат.

При вычислении интеграла (IV. 15) мы получили возможность применить теорию вычетов, замкнув вещественную ось полуокружностью бесконечно большого радиуса, причем вклад, вносимый в интеграл этой полуокружностью, оказался равным нулю. В случае интеграла (IV. 14) последнее обстоятельство было видно, так сказать, невооруженным глазом. Вопрос о применимости аналогичного приема в более сложных случаях позволяет решить лемма Жордана.

Лемма Жордана. Пусть функция $\psi(z)$ является аналитической в верхней полуплоскости, за исключением конечного числа изолированных особых точек, а при $|z| \to \infty$ стремится к нулю равномерно по всем направлениям φ $(0 \leqslant \varphi \leqslant \pi)$. Тогда при $\alpha > 0$

$$\lim_{R \to \infty} \int_{\Gamma_R} e^{i\alpha z} \psi(z)\, dz = 0, \qquad \text{(IV. 18)}$$

где Γ_R — дуга полуокружности радиуса R, лежащая в верхней полуплоскости.

При $\alpha < 0$ утверждение леммы остается в силе, если в ее формулировке верхнюю полуплоскость заменить нижней. Если $\alpha = \pm i\beta$ $(\beta > 0)$, аналогичные утверждения справедливы при интегрировании соответственно в правой и левой полуплоскостях.

Воспользуемся леммой Жордана для вычисления интеграла

$$\mathcal{J} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\alpha x} \frac{x}{k^2 - x^2}\, dx. \qquad \text{(IV. 19)}$$

Рассмотрим интеграл

$$\mathcal{J}_1 = \oint_{\Gamma} e^{i\alpha z} \frac{z}{k^2 - z^2}\, dz. \qquad \text{(IV. 20)}$$

Подынтегральная функция имеет простые полюсы в точках $z = \pm k$. Функция $\psi(z) = z/(k^2 - z^2)$ стремится к нулю при $|z| \to \infty$. Следовательно, требования леммы Жордана удовлетворяются.

Возьмем в качестве контура интегрирования Γ вещественную ось и полуокружность радиуса R в верхней полуплоскости. При $R \to \infty$ интеграл по полуокружности, согласно (IV. 18), обращается в нуль, так что интеграл (IV. 20) перейдет в (IV. 19).

Полюсы лежат на контуре интегрирования. Поэтому можно утверждать, что интеграл (IV. 19) будет равен полусумме вычетов функции в полюсах, умноженной на $2\pi i$ (см. формулу (IV. 12) и следующий за ней текст). Полюсы простые, поэтому для вычисления вычетов можно воспользоваться формулой (IV. 13). Для точки $z = k$ имеем

$$\text{Выч}\,[f(z),\ k] = \lim_{z \to k} (z-k) f(z) = \lim_{z \to k} e^{iaz} \frac{(z-k)\,z}{k^2 - z^2} =$$

$$= -\lim_{z \to k} e^{iaz} \frac{z}{z+k} = -\frac{1}{2} e^{iak}. \qquad \text{(IV. 21)}$$

Аналогичные вычисления дают для $z = -k$:

$$\text{Выч}\,[f(z),\ -k] = -\frac{1}{2} e^{-iak}. \qquad \text{(IV. 22)}$$

Следовательно, для $\mathcal{I}$ получается значение

$$\mathcal{I} = 2\pi i \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} e^{iak} - \frac{1}{2} e^{-iak} \right) = -\pi i \cos ak. \qquad \text{(IV. 23)}$$

Попробуем вычислить интеграл (IV. 19) другим способом — сместим полюсы, заменив k значением

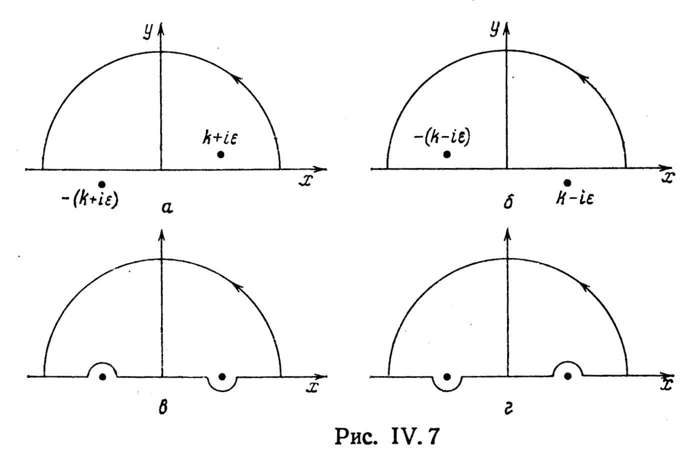


Рис. IV. 7

$k + i\varepsilon$, где ε — малая положительная величина (рис. IV. 7, *а*). Соответственно $-k$ превратится в $-(k + i\varepsilon)$. В результате полюс $z = k$ попадет внутрь контура интегрирования, а полюс $z = -k$ выйдет наружу.

Теперь интеграл $\mathcal{J}$ окажется равным пределу (при $\varepsilon \to 0$) значения вычета в точке $k + i\varepsilon$. Этот вычет определяется выражением

$$\text{Выч} = -\lim_{z \to k+i\varepsilon} e^{iaz} \frac{(z-k-i\varepsilon)z}{(z+k+i\varepsilon)(z-k-i\varepsilon)} =$$

$$= \lim_{z \to k+i\varepsilon} e^{iaz} \frac{z}{z+k+i\varepsilon} =$$

$$= -e^{ia(k+i\varepsilon)} \frac{k+i\varepsilon}{2(k+i\varepsilon)} = -\frac{1}{2} e^{ia(k+i\varepsilon)}.$$

Таким образом,

$$\mathcal{J} = \lim_{\varepsilon \to 0} \{2\pi i \text{ Выч}\} = -\lim_{\varepsilon \to 0} \{\pi i e^{ia(k+i\varepsilon)}\} = -\pi i e^{iak}. \quad \text{(IV. 24)}$$

Тот же результат, очевидно, получится, если, не смещая полюса, деформировать контур так, как показано на рис. IV. 7, *в*.

Полученное нами значение $\mathcal{J}$ отличается от (IV. 23). Прежде чем обсудить это различие, осуществим вычисление интеграла еще раз, сместив полюсы подстановкой: $k \to k - i\varepsilon$ (рис. IV. 7, *б*). Проделав выкладки, аналогичные тем, которые привели нас к формуле (IV. 24), получим, что

$$\mathcal{J} = -\pi i e^{-iak}. \quad \text{(IV. 25)}$$

Тот же результат получается, если вместо смещения полюсов деформировать контур так, как показано на рис. IV. 7, *г*.

Итак, в зависимости от способа выбора контура для интеграла (IV. 19) получаются различные значения. Это обусловлено тем, что данный интеграл является *несобственным*[1]. Он не может быть однозначно определен до тех пор, пока не будут введены дополнительные ограничивающие условия.

Отметим, что выражение (IV. 23) является средним арифметическим выражений (IV. 24) и (IV. 25). Оно представляет собой главное значение интеграла (IV. 19).

---

[1] Несобственным называется интеграл, у которого либо промежуток интегрирования, либо подынтегральная функция не ограничены.

V. Функция Эйри

Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$y'' - xy = 0. \tag{V.1}$$

Одно из решений этого уравнения может быть представлено в виде

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \cos\left(x\xi + \frac{\xi^3}{3}\right) d\xi. \tag{V.2}$$

Функция, определяемая выражением (V.2), называется *функцией Эйри.*

Для приложений важно знать асимптотическое выражение функций $\Phi(x)$ при больших значениях $|x|$. При больших положительных значениях x асимптотическое выражение функции имеет вид

$$\Phi(x) \approx \frac{1}{2x^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}x^{3/2}}, \tag{V.3}$$

т. е. $\Phi(x)$ затухает экспоненциально. При больших отрицательных значениях x

$$\Phi(x) \approx \frac{1}{|x|^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3}|x|^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right), \tag{V.4}$$

т. е. $\Phi(x)$ имеет осциллирующий характер. Первым (наибольшим) максимумом является $\Phi(-1{,}02) = 0{,}95$.

Заметим, что при изменении знака x на обратный уравнение (V.1) принимает вид

$$y'' + xy = 0. \tag{V.5}$$

Очевидно, что решением этого уравнения также будет функция Эйри. Асимптотическими решениями уравнения (V.5) будут функции

$$\left.\begin{aligned} \Phi(x) &\approx \frac{1}{x^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3}x^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right) \quad \text{при} \quad x > 0, \\ \Phi(x) &\approx \frac{1}{2|x|^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}|x|^{3/2}} \quad \text{при} \quad x < 0. \end{aligned}\right\} \tag{V.6}$$

VI. Метод функций Грина

Метод функций Грина представляет собой один из методов решения дифференциальных уравнений в частных производных. Чтобы понять суть этого метода, рассмотрим следующий пример. Пусть дифференциальное уравнение имеет вид

$$\hat{Q}\varphi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}), \qquad \text{(VI. 1)}$$

где $\hat{Q}$ — линейный дифференциальный оператор, $f(\mathbf{r})$ — некоторая заданная функция, $\varphi(\mathbf{r})$ — искомая функция.

Каждой функции $f(\mathbf{r})$ соответствует свое решение $\varphi(\mathbf{r})$. Такое соответствие можно представить в виде операторного соотношения

$$\varphi(\mathbf{r}) = \hat{L}f(\mathbf{r}), \qquad \text{(VI. 2)}$$

в котором $\hat{L}$ есть некоторый оператор, определяемый видом оператора $\hat{Q}$. При таком представлении функцию $f(\mathbf{r})$ можно рассматривать как воздействие, влияние, а $\varphi(\mathbf{r})$ — как результат этого воздействия, как отклик на воздействие.

Введем функцию $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, являющуюся решением уравнения

$$\hat{Q}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \qquad \text{(VI. 3)}$$

(ср. с (VI. 1)). Функцию $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ называют функцией Грина (или функцией влияния), отвечающей рассматриваемой задаче[1]) (т. е. задаче, характеризуемой уравнением (VI. 1)). Она представляет собой отклик на воздействие, описываемое дельта-функцией с особенностью в точке $\mathbf{r}'$:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \hat{L}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \qquad \text{(VI. 4)}$$

(ср. с (VI. 2)).

С помощью функции Грина решение уравнения (VI. 1) может быть представлено в виде

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') \, dV'. \qquad \text{(VI. 5)}$$

Действительно, подействуем на соотношение (VI. 5) оператором $\hat{Q}$, приняв во внимание, что этот опера-

---

[1]) Каждая задача имеет свою функцию Грина. Единого выражения для функции Грина не существует.

тор действует на переменную $\mathbf{r}$ и не действует на переменную интегрирования $\mathbf{r}'$. Учтя (VI.3), получим

$$\hat{Q}\varphi(\mathbf{r}) = \int [\hat{Q}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] f(\mathbf{r}')\,dV' = \int \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') f(\mathbf{r}')\,dV' = f(\mathbf{r}).$$

Мы пришли к исходному уравнению (VI.1), тем самым мы доказали, что функция (VI.5) удовлетворяет этому уравнению.

Теперь рассмотрим уравнение, отличающееся от (VI.1) тем, что вместо $f(\mathbf{r})$ в правой части стоит нуль:

$$\hat{Q}\varphi(\mathbf{r}) = 0. \qquad \text{(VI.6)}$$

Это уравнение можно назвать однородным, отвечающим неоднородному уравнению (VI.1). Пусть общим решением уравнения (VI.6) является функция $\varphi_0(\mathbf{r})$, т. е.

$$\hat{Q}\varphi_0(\mathbf{r}) = 0. \qquad \text{(VI.7)}$$

Тогда общее решение уравнения (VI.1) можно представить в виде

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}')\,dV'. \qquad \text{(VI.8)}$$

Действительно, в силу линейности оператора $\hat{Q}$

$$\hat{Q}\varphi = \hat{Q}\left(\varphi_0 + \int\right) = \hat{Q}\varphi_0 + \hat{Q}\int = 0 + f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}).$$

Введение функции Грина позволяет свести решение уравнения (VI.1) к решению двух более простых уравнений: (VI.3) и (VI.6).

Поясним сказанное примером из электростатики. Потенциал электростатического поля удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \qquad \text{(VI.9)}$$

(см. т. 1, формулу (42.4)). Это уравнение соответствует уравнению (VI.1) (в данном случае $\hat{Q} = \nabla^2$). Уравнению (VI.5) соответствует уравнение

$$\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \qquad \text{(VI.10)}$$

Представим его в виде

$$\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\left[-\frac{1}{4\pi}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\right]. \qquad \text{(VI.11)}$$

Из (VI. 9) вытекает, что $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ есть (с точностью до размерного множителя, численно равного единице) потенциал поля точечного заряда величины $-(1/4\pi)$, помещенного в точку $\mathbf{r}'$. Следовательно,

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{-(1/4\pi)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \qquad \text{(VI. 12)}$$

Теперь воспользуемся формулой (VI. 4), учтя, что в данном случае $f(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r})$:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}')\, dV' =$$

$$= \int \frac{-(1/4\pi)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} [-4\pi\rho(\mathbf{r}')]\, dV' = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\, dV'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \qquad \text{(VI. 13)}$$

Мы получили известное выражение для потенциала, создаваемого зарядом, распределенным с плотностью $\rho(\mathbf{r})$ (см. т. 1, формулу (42.7)).

Итак, в рассмотренном примере физический смысл функции Грина заключается в том, что она численно совпадает с потенциалом, создаваемым точечным зарядом величины $-(1/4\pi)$. Можно также сказать, что функция Грина описывает влияние заряда $\rho(\mathbf{r}')dV'$, ощущаемое в точке $\mathbf{r}$.

Заметим, что в данном случае решение однородного уравнения

$$\nabla^2\varphi_0(\mathbf{r}) = 0$$

(см. (VI. 7) и (VI. 9)) представляет собой однородное постоянное поле напряженности $\mathbf{E}_0 = -\nabla\varphi_0 = \text{const}$, накладываемое на поле, описываемое функцией (VI. 13).

VII. Решение основного уравнения теории рассеяния методом функций Грина

В теории рассеяния возникает необходимость решить уравнение

$$(\nabla^2 + \mathbf{k}^2)\,\psi(\mathbf{r}) = \frac{2m_0}{\hbar^2} U(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r}), \qquad \text{(VII. 1)}$$

где

$$\mathbf{k}^2 = 2m_0 E/\hbar^2 = \text{const}, \qquad \text{(VII. 2)}$$

$U(\mathbf{r})$ — функция, отличная от нуля только в ограниченной части пространства с $r \leqslant a$ (см. уравнение (67.3)).

Положив $(\nabla^2 + \mathbf{k}^2) = \hat{Q}$ и $(2m_0/\hbar^2)\,U(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})$[1], мы приведем уравнение (VII. 1) к виду (VI. 1). Следовательно, для $\psi(\mathbf{r})$ можно написать выражение, аналогичное (VI. 8):

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r},\ \mathbf{r}')\,[(2m_0/\hbar^2)\,U(\mathbf{r}')\,\psi(\mathbf{r}')]\,dV', \tag{VII.3}$$

где $\psi_0(\mathbf{r})$ есть решение уравнения (VII. 1) без правой части:

$$(\nabla^2 + \mathbf{k}^2)\,\psi_0(\mathbf{r}) = 0.$$

Чтобы учесть граничные условия, возьмем в качестве $\psi_0(\mathbf{r})$ функцию

$$\psi_0(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_{\text{пад}}\mathbf{r}} = e^{ikz}, \tag{VII. 4}$$

где $\mathbf{k}_{\text{пад}}$ — вектор, определяющий направление движения падающих частиц. В § 67 это направление было принято за ось z (модули векторов различного направления одинаковы и равны k).

Функция Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, входящая в выражение (VII. 3), является решением уравнения

$$(\nabla^2 + \mathbf{k}^2)\,G(\mathbf{r},\ \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{VII. 5}$$

(см. (VI. 3)). Преобразуем это уравнение, подействовав на обе его части оператором $(\nabla^2 + \mathbf{k}^2)^{-1}$, обратным оператору $(\nabla^2 + \mathbf{k}^2)$. В результате получим

$$G(\mathbf{r},\ \mathbf{r}') = (\nabla^2 + \mathbf{k}^2)^{-1}\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \tag{VII. 6}$$

Согласно формуле (VIII. 13)

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\,dV_q, \tag{VII. 7}$$

где dV_q — элемент объема в q-пространстве. Переменную интегрирования мы обозначили $\mathbf{q}$ вместо $\mathbf{k}$, поскольку $\mathbf{k}$ нами уже использовано для обозначения волнового вектора с модулем, определяемым соотно-

---

[1]) При таком рассмотрении в функцию $f(\mathbf{r})$ входит множителем искомая функция $\psi(\mathbf{r})$. Однако формально уравнение (VI. 1) остается справедливым.

шением (VII. 2). В формуле же (VII. 7) модуль вектора $\mathbf{q}$ принимает при интегрировании все значения от 0 до ∞.

Подставив выражение (VII. 7) в уравнение (VII. 6), получим

$$G(\mathbf{r},\ \mathbf{r}')=\frac{1}{(2\pi)^3}\int(\nabla^2+\mathbf{k}^2)^{-1}\,e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\,dV_q. \qquad \text{(VII. 8)}$$

Чтобы вычислить подынтегральное выражение, будем исходить из соотношения

$$(\nabla^2+\mathbf{k}^2)\,e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}=\nabla^2 e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}+\mathbf{k}^2 e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}=$$
$$=-\mathbf{q}^2 e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}+\mathbf{k}^2 e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}=(\mathbf{k}^2-\mathbf{q}^2)\,e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}.$$

Подействовав на это соотношение оператором $(\nabla^2+\mathbf{k}^2)^{-1}$, придем к равенству

$$e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}=(\mathbf{k}^2-\mathbf{q}^2)(\nabla^2+\mathbf{k}^2)^{-1}\,e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}.$$

Отсюда

$$(\nabla^2+\mathbf{k}^2)^{-1}\,e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}=\frac{1}{\mathbf{k}^2-\mathbf{q}^2}\,e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}.$$

Подстановка этого выражения в (VII. 8) дает

$$G(\mathbf{r},\ \mathbf{r}')=\frac{1}{(2\pi)^3}\int\frac{1}{\mathbf{k}^2-\mathbf{q}^2}\,e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\,dV_q.$$

Перейдем к сферическим координатам q, θ, φ в q-пространстве, причем угол θ будем отсчитывать от направления вектора $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$, модуль которого мы обозначим буквой α,

$$G(\mathbf{r},\ \mathbf{r}')=\frac{1}{(2\pi)^3}\int\frac{1}{k^2-q^2}\,e^{iq\alpha\cos\theta}q^2\,dq\,\sin\theta\,d\theta\,d\varphi=$$
$$=\frac{1}{(2\pi)^3}\int\limits_0^\infty\frac{q^2}{k^2-q^2}\,dq\cdot 2\pi\int\limits_0^\pi e^{iq\alpha\cos\theta}\sin\theta\,d\theta=$$
$$=\frac{1}{(2\pi)^2}\int\limits_0^\infty\frac{q^2}{k^2-q^2}\,\frac{e^{i\alpha q}-e^{-i\alpha q}}{i\alpha q}\,dq=$$
$$=\frac{1}{4\pi^2 i\alpha}\left\{\int\limits_0^\infty e^{i\alpha q}\,\frac{q\,dq}{k^2-q^2}-\int\limits_0^\infty e^{-i\alpha q}\,\frac{q\,dq}{k^2-q^2}\right\}.$$

Заменим во втором интеграле переменную интегрирования q на $-q$. В результате получим

$$G(\mathbf{r},\ \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi^2 i\alpha}\left\{\int_0^{\infty} e^{i\alpha q}\frac{q\,dq}{k^2-q^2} - \int_0^{-\infty} e^{i\alpha q}\frac{q\,dq}{k^2-q^2}\right\} =$$

$$= \frac{1}{4\pi^2 i\alpha}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\alpha q}\frac{q\,dq}{k^2-q^2}. \qquad \text{(VII. 9)}$$

Из вида функции (VII. 9) заключаем, что $G(\mathbf{r},\mathbf{r}') = G(\alpha) = G(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$.

Интеграл (VII. 9) вычислен в Приложении IV с помощью теории вычетов (при этом подынтегральная функция аналитически продолжается на комплексную плоскость). Результат вычисления зависит от выбора правил обхода полюсов $q = \pm k$. Эти правила определяются из граничных условий, накладываемых на функцию $G(\alpha)$ при $\alpha \to \infty$. Чтобы получить решение, соответствующее расходящимся от рассеивающего центра волнам, нужно выбрать путь интегрирования, изображенный на рис. IV. 7, *в*. Тогда, согласно (IV. 24), интеграл равен $-\pi i e^{i\alpha k}$. Подставив это значение в (VII. 9), получим

$$G(\mathbf{r},\ \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \qquad \text{(VII. 10)}$$

($\alpha = |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$).

Приняв в качестве $\psi_0(\mathbf{r})$ функцию (VII. 4) и подставив в (VII. 3) выражение (VII. 10) для $G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$, получим для $\psi(\mathbf{r})$ следующую формулу:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} - \frac{m_0}{2\pi\hbar^2}\int\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}U(\mathbf{r}')\,\psi(\mathbf{r}')\,dV'. \qquad \text{(VII. 11)}$$

Функция $U(\mathbf{r}')$ отлична от нуля лишь в небольшой области, для которой $r' \leqslant a$. Поэтому для $r \gg a$ в (VII. 11) можно в знаменателе положить $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \approx \approx r$, а в показателе экспоненты осуществить разложение

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| = \sqrt{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2} \approx \sqrt{r^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{r}'} \approx r - \mathbf{e}_r\mathbf{r}',$$

где $\mathbf{e}_r$ — орт вектора $\mathbf{r}$. В результате получим

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} - \frac{m_0}{2\pi\hbar^2 r} e^{ikr} \int e^{-ik\mathbf{e}_r\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') dV' = e^{ikz} + A(\vartheta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}, \qquad \text{(VII. 12)}$$

где

$$A(\vartheta, \varphi) = A(\mathbf{e}_r) = -\frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \int e^{-ik\mathbf{e}_r\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') dV' \qquad \text{(VII. 13)}$$

(ϑ и φ — углы, определяющие направление вектора $\mathbf{r}$, т. е. направление на удаленную от рассеивающего центра точку, в которой вычисляется $\psi(\mathbf{r})$).

Формула (VII. 12) совпадает с формулой (67.6). Выражение (VII. 13) определяет амплитуду рассеяния. Приняв во внимание, что функция

$$\psi_{\mathbf{p}_r}(\mathbf{r}') = e^{i\mathbf{p}_r\mathbf{r}'/\hbar} = e^{ik\mathbf{e}_r\mathbf{r}'}$$

есть пси-функция частицы, движущейся свободно в направлении радиуса-вектора $\mathbf{r}$ (чтобы указать это, мы поставили при $\mathbf{p}$ индекс r), выражению для амплитуды рассеяния можно придать вид

$$A(\vartheta, \varphi) = -\frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \left\langle \psi_{\mathbf{p}_r} \middle| U\psi \right\rangle \qquad \text{(VII. 14)}$$

(ср. с (68.5)).

VIII. Дельта-функция Дирака

Для нормировки пси-функций, принадлежащих непрерывному спектру, Дирак изобрел дельта-функцию, которая определяется следующим образом:

1) функция $\delta(x-a)$ равна нулю при всех $x \neq a$ и обращается в бесконечность при $x = a$;

2) дельта-функция обращается при $x = a$ в бесконечность таким образом, что

$$\int_{x_1}^{x_2} \delta(x-a)\, dx = 1 \qquad \text{(VIII. 1)}$$

при условии, что промежуток интегрирования включает в себя точку $x = a$, т. е. $x_1 < a < x_2$ (если точка $x = a$ находится вне промежутка интегрирования, интеграл (VIII. 1), очевидно, равен нулю).

Важнейшее свойство дельта-функции состоит в том, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,\delta(x-a)\,dx = f(a) \qquad \text{(VIII. 2)}$$

(доказательство этого соотношения см. в Приложении XIII 1-го тома).

Аналогично определяется трехмерная дельта-функция

$$\delta(\mathbf{r}) = \delta(x)\cdot\delta(y)\cdot\delta(z), \qquad \text{(VIII. 3)}$$

которая обладает свойством

$$\int f(\mathbf{r})\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)\,dV = f(\mathbf{r}_0). \qquad \text{(VIII. 4)}$$

Приведем некоторые свойства дельта-функции:

$$\delta(-x) = \delta(x), \qquad \text{(VIII. 5)}$$

$$x\delta(x) = 0, \qquad \text{(VIII. 6)}$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\,\delta(x). \qquad \text{(VIII. 7)}$$

Смысл этих соотношений заключается в том, что если в подынтегральное выражение входит в качестве множителя одна из сторон равенства, то ее можно заменить другой стороной без того, чтобы интеграл изменился.

Свойство (VIII. 5) является очевидным. Оно означает, что $\delta(x)$ есть функция четная.

Для доказательства свойства (VIII. 6) возьмем некоторую непрерывную функцию $\varphi(x)$ и образуем выражение

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\,x\delta(x)\,dx.$$

Введя обозначение $f(x) = \varphi(x)\,x$ и воспользовавшись свойством (VIII. 2), получим

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\,x\delta(x)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,\delta(x)\,dx = f(0) = \varphi(0)\cdot 0 = 0,$$

откуда вытекает (VIII. 6).

Аналогично доказывается соотношение (VIII. 7). Образуем выражение

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\,\delta(ax)\cdot dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\,\delta(|a|x)\,dx \quad \text{(VIII. 8)}$$

(мы воспользовались свойством (VIII. 5)). Перейдем от переменной x к переменной y, связанной с x соотношением

$$y = |a|x, \quad dy = |a|\,dx$$

(мы взяли $|a|$ для того, чтобы dy и dx были одного знака). Тогда интеграл (VIII. 8) примет вид

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi\left(\frac{y}{|a|}\right)\delta(y)\frac{dy}{|a|} = \frac{1}{|a|}\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi\left(\frac{y}{|a|}\right)\delta(y)\,dy. \quad \text{(VIII. 9)}$$

Введем функцию $f(y)$, определяемую соотношением

$$f(y) = \varphi\left(\frac{y}{|a|}\right),$$

которое при $y=0$ переходит в равенство: $f(0)=\varphi(0)$. В результате выражение (VIII. 9) преобразуется следующим образом:

$$\frac{1}{|a|}\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi\left(\frac{y}{|a|}\right)\delta(y)\,dy = \frac{1}{|a|}\int_{-\infty}^{+\infty} f(y)\,\delta(y)\,dy =$$

$$= \frac{1}{|a|} f(0) = \frac{1}{|a|}\varphi(0).$$

К такому же результату мы пришли бы, взяв в качестве исходного выражения не (VIII. 8), а интеграл

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\left\{\frac{1}{|a|}\delta(x)\right\}dx.$$

Отсюда и вытекает свойство (VIII. 7).

Напишем для дельта-функции преобразование Фурье

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx}\,dk \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\xi)\,e^{ik\xi}\,d\xi$$

(см. т. 1, формулу (XIV. 20)). В соответствии с (VIII. 2) интеграл по $d\xi$ равен $e^0 = 1$. Следовательно,

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx}\, dk. \qquad \text{(VIII. 10)}$$

Приняв во внимание соотношение (VIII. 5), можно написать, что

$$\delta(x) = \delta(-x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx}\, dk. \qquad \text{(VIII. 11)}$$

Из последнего соотношения вытекает формула

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx}\, dk = 2\pi\delta(x). \qquad \text{(VIII. 12)}$$

В соответствии с (VIII. 3) и (VIII. 11)

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik_x x}\, dk_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik_y y}\, dk_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik_z z}\, dk_z =$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{kr}}\, dV_k, \qquad \text{(VIII. 13)}$$

где dV_k — элемент объема в k-пространстве. Из (VIII. 13) следует, что

$$\int e^{i\mathbf{kr}}\, dV_k = (2\pi)^3\, \delta(\mathbf{r}). \qquad \text{(VIII. 14)}$$

Интегрирование производится по всему k-пространству. Формула (VIII. 14) является трехмерным аналогом формулы (VIII. 12).

IX. Задачи

1. Определить с помощью соотношения неопределенности минимальную энергию E_0 одномерного гармонического осциллятора. Масса осциллятора равна m, собственная частота ω.

Решение. Энергия осциллятора определяется выражением

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}. \qquad (1)$$

Если бы не существовало принципа неопределенности, минимум выражения (1) получался бы при $x=0$ и $p_x=0$. Поэтому положим $\Delta x = x$ и $\Delta p_x = p_x$. Подставив эти значения в соотношение неопределенности, получим

$$x \cdot p_x \sim \hbar$$

($\sim\hbar$ означает «порядка $\hbar$»).

Заменим в (1) p_x через $\hbar/x$:

$$E \sim \frac{\hbar^2}{2mx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}. \qquad (2)$$

Чтобы найти наименьшее значение энергии, приравняем производную выражения (2) по x нулю:

$$-\frac{2\hbar^2}{2mx^3} + \frac{m\omega^2 2x}{2} = 0.$$

Отсюда $x^2 = \hbar/m\omega$. Подставив это значение в формулу (2), получим минимальную энергию:

$$E_0 \sim \frac{\hbar^2}{2m(\hbar/m\omega)} + \frac{m\omega^2(\hbar/m\omega)}{2} = \hbar\omega.$$

(Напомним, что точное значение E_0 равно $\hbar\omega/2$.)

2. Найти пси-функции и значения энергии частицы массы m, находящейся в трехмерной бесконечно глубокой потенциальной яме, размер которой равен a по оси x, b по оси y и c по оси z ($0 \leqslant x \leqslant a$, $0 \leqslant y \leqslant b$, $0 \leqslant z \leqslant c$). (Бесконечная глубина ямы означает, что потенциальная энергия частицы внутри ямы равна нулю, а вне ямы — бесконечности.)

Решение. Попытаемся искать пси-функцию частицы в виде произведения трех функций, каждая из которых зависит только от одной из координат x, y, z:

$$\psi(x, y, z) = \varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z). \qquad (1)$$

Подстановка этой функции в уравнение Шредингера дает внутри ямы (где $U=0$) соотношение

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\varphi_1''\varphi_2\varphi_3 + \varphi_2''\varphi_3\varphi_1 + \varphi_3''\varphi_1\varphi_2) = E\varphi_1\varphi_2\varphi_3.$$

Разделим обе части соотношения на произведение $\varphi_1\varphi_2\varphi_3$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\varphi_1''}{\varphi_1} + \frac{\varphi_2''}{\varphi_2} + \frac{\varphi_3''}{\varphi_3}\right) = E. \qquad (2)$$

Полученное равенство может соблюдаться при произвольных значениях x, y, z только в том случае, если каждое из трех слагаемых в левой части равно своей константе. Следовательно, уравнение (2) распадается на три независимых уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi_1'' = E_1\varphi_1, \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\varphi_2'' = E_2\varphi_2, \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\varphi_3'' = E_3\varphi_3$$

$(E_1 + E_2 + E_3 = E)$. Уравнениям удовлетворяют функции

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= A_1 \sin(k_1x + \alpha_1),\\ \varphi_2 &= A_2 \sin(k_2y + \alpha_2),\\ \varphi_3 &= A_3 \sin(k_3z + \alpha_3).\end{aligned} \qquad (3)$$

Подстановка этих функций в (1) приводит к следующему выражению:

$$\psi(x, y, z) = A \sin(k_1x + \alpha_1) \sin(k_2y + \alpha_2) \times \times \sin(k_3z + \alpha_3) \qquad (4)$$

$$(A = A_1A_2A_3).$$

Вне ямы $\psi = 0$, поэтому на границе ямы ψ должна обращаться в нуль. Для этого все α надо положить равными нулю $(\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0)$. Кроме того, должны выполняться условия

$$k_1a = n_1\pi, \quad k_2b = n_2\pi, \quad k_3c = n_3\pi,$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа или нули (исключается случай $n_1 = n_2 = n_3 = 0$, поскольку в этом случае $\psi \equiv 0$).

Таким образом, пси-функция имеет вид

$$\psi_{n_1, n_2, n_3} = A \sin\left(\frac{\pi}{a} n_1x\right) \sin\left(\frac{\pi}{b} n_2y\right) \sin\left(\frac{\pi}{c} n_3z\right).$$

Константа A определяется из условия нормировки:

$$1 = \int |\psi|^2 dV = A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi}{a} n_1x\right) dx \int_0^b \sin^2\left(\frac{\pi}{b} n_2y\right) dy \times \times \int_0^c \sin^2\left(\frac{\pi}{c} n_3z\right) dz.$$

Приняв во внимание, что среднее значение квадрата синуса равно 1/2, найдем, что $A^2(a/2)(b/2)(c/2) =$

$= A^2V/8 = 1$ ($V = abc$ — объем потенциальной ямы). Отсюда $A = \sqrt{8/V}$.

Согласно (3)

$$\frac{\varphi_1''}{\varphi_1} = -k_1^2 = -\frac{\pi^2}{a^2}n_1^2, \quad \frac{\varphi_2''}{\varphi_2} = -k_2^2 = -\frac{\pi^2}{b^2}n_2^2,$$

$$\frac{\varphi_3''}{\varphi_3} = -k_3^2 = -\frac{\pi^2}{c^2}n_3^2.$$

Подстановка этих значений в формулу (2) дает значения энергии частицы

$$E_{n_1,\, n_2,\, n_3} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right)$$

(n_1, n_2, n_3 принимают независимо друг от друга значения 0, 1, 2, ... ; случай $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ исключается).

3. Частица массы m находится в бесконечно глубокой сферической потенциальной яме радиуса a. Найти:

а) пси-функции, соответствующие тем состояниям, у которых ψ зависит только от r,

б) значения полной энергии частицы E_n в состояниях, описываемых найденными функциями.

Решение.

а) Поскольку по условию задачи пси-функция не зависит от углов ϑ и φ, уравнение Шредингера внутри ямы (где $U = 0$) выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0. \qquad (1)$$

Представим пси-функцию в виде $\psi(r) = \varphi(r)/r$. Дифференцирование дает

$$\frac{d\psi}{dr} = \frac{d}{dr}\left(\frac{\varphi}{r}\right) = \frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr} - \frac{\varphi}{r^2},$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) = \frac{d}{dr}\left(r\frac{d\varphi}{dr} - \varphi\right) =$$

$$= r\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{d\varphi}{dr} - \frac{d\varphi}{dr} = r\frac{d^2\varphi}{dr^2}.$$

Подстановка полученного выражения в (1) приводит к уравнению для $\varphi(r)$:

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\varphi = 0.$$

Напишем решение этого уравнения в виде

$$\varphi = A\sin(kr + \alpha), \tag{2}$$

где

$$k^2 = 2mE/\hbar^2. \tag{3}$$

Для того чтобы функция $\psi = \varphi/r$ была конечна при $r = 0$, нужно положить $\alpha = 0$. Вне ямы $\psi \equiv 0$, поэтому на границе ямы (т. е. при $r = a$) ψ должна обращаться в нуль. Для этого должно выполняться условие $ka = n\pi$ $(n = 1, 2, \ldots)$. Отсюда

$$k = \frac{\pi}{a} n \quad (n = 1,\ 2,\ \ldots). \tag{4}$$

Таким образом,

$$\psi = \psi_n = \frac{A}{r}\sin\left(\frac{n\pi}{a} r\right) \quad (n = 1,\ 2,\ \ldots). \tag{5}$$

Чтобы определить константу A, воспользуемся условием нормировки:

$$1 = \int |\psi|^2 dV = A^2 \int_0^a \frac{1}{r^2}\sin^2\left(\frac{n\pi}{a} r\right) 4\pi r^2 dr =$$

$$= 4\pi A^2 \left\langle \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} r\right)\right\rangle a = 2\pi a A^2$$

(среднее значение квадрата синуса равно 1/2). Отсюда $A = (2\pi a)^{-1/2}$. Подставив это значение A в (5), получим окончательное выражение для пси-функции

$$\psi_n(r) = (2\pi a)^{-1/2}\frac{1}{r}\sin\left(\frac{n\pi}{a} r\right) \quad (n = 1,\ 2,\ \ldots).$$

б) Из формул (3) и (4) находим значения энергии:

$$E_n = \frac{k^2\hbar^2}{2m} = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{a^2\, 2m} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} n^2.$$

4. Пси-функция основного состояния гармонического осциллятора имеет вид

$$\psi_0(x) = \sqrt{\alpha/\sqrt{\pi}}\ \exp(-\alpha^2 x^2/2),$$

где $\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}$ (m — масса, ω — собственная частота осциллятора). Энергия осциллятора в этом состоянии $E_0 = (1/2)\hbar\omega$. Найти:

а) среднее значение модуля координаты $\langle |x| \rangle$, выразить это значение через классическую амплитуду a

(которая связана с энергией осциллятора соотношением $E=(1/2)ma^2\omega^2$). Сравнить полученное выражение с выражением для $\langle|x|\rangle$ классического осциллятора,

б) среднее значение потенциальной энергии осциллятора $\langle U\rangle$.

Решение.

а) Применим формулу для вычисления средних значений:

$$\langle|x|\rangle=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}|x|\,dP_x=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}|x|\,|\psi_0(x)|^2\,dx=$$

$$=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}|x|\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\exp(-\alpha^2x^2)\,dx=$$

$$=\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^{\infty}x\exp(-\alpha^2x^2)\,dx=$$

$$=\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\left[-\frac{1}{2\alpha^2}\exp(-\alpha^2x^2)\right]_0^{\infty}=$$

$$=\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{2\alpha^2}=\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}. \qquad (1)$$

Из соотношения $(1/2)ma^2\omega^2=(1/2)\hbar\omega$ получаем для α значение

$$\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}=\frac{1}{a}.$$

Подстановка этого значения в формулу (1) дает

$$\langle|x|\rangle_{\text{квант}}=\frac{a}{\sqrt{\pi}}=0{,}564a. \qquad (2)$$

Можно найти, что среднее значение модуля x классического осциллятора равно

$$\langle|x|\rangle_{\text{классич}}=2a/\pi=0{,}637a.$$

Сопоставив последнее выражение с (2), получим

$$\langle|x|\rangle_{\text{квант}}=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\langle|x|\rangle_{\text{классич}}=0{,}886\,\langle|x|\rangle_{\text{классич}}.$$

б) Потенциальная энергия осциллятора $U = m\omega^2 x^2/2$. Следовательно,

$$\langle U\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} U(x)\,dP_x = \int_{-\infty}^{+\infty} U(x)\,|\psi(x)|^2\,dx.$$

Поскольку подынтегральная функция четная, можно написать

$$\langle U\rangle = 2\int_0^{\infty} U(x)\,|\psi(x)|^2\,dx =$$

$$= 2\int_0^{\infty} (m\omega^2x^2/2)\,\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\exp(-\alpha^2x^2)\,dx =$$

$$= m\omega^2/4\alpha^2 = \hbar\omega/4 = \frac{1}{2}E_0.$$

5. Пси-функция основного состояния водородного атома имеет вид $\psi = A\exp(-r/r_0)$, где r_0 — боровский радиус (т. е. радиус первой боровской орбиты). Найти:

а) значение константы A,

б) плотность вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра dP_r/dr,

в) наиболее вероятное расстояние $r_{\text{вер}}$ электрона от ядра,

г) среднее расстояние $\langle r\rangle$ электрона от ядра,

д) вероятность P_η того, что электрон находится на расстоянии от ядра, превышающем ηr_0 (η — некоторое число); вычислить P_η для значений η, равных 1, 2, 5, 10,

е) среднее значение потенциальной энергии электрона $\langle U\rangle$.

Решение. Рассмотрим сначала интеграл

$$\mathcal{J} = \int_0^{\infty} \exp(-x/\alpha)\,x^2\,dx. \tag{1}$$

Положив $x^2 = u$, а $\exp(-x/\alpha)\,dx = dv$, применим формулу $\int u\,dv = uv - \int v\,du$ (т. е. проинтегрируем (1) по частям). В результате найдем, что

$$\mathcal{J} = -\alpha\exp(-x/\alpha)\cdot x^2 + \alpha\int \exp(-x/\alpha)\cdot 2x\,dx.$$

Продолжив интегрирование по частям, придем к формуле

$$\mathcal{I} = \int_0^\infty \exp(-x/\alpha) \cdot x^2\,dx =$$

$$= -\alpha \exp(-x/\alpha)(x^2 + 2\alpha x + 2\alpha^2)\Big|_0^\infty = 2\alpha^3. \qquad (2)$$

Теперь приступим к решению задачи.

а) Согласно условию нормировки пси-функции

$$A^2 \int_0^\infty \exp(-2r/r_0) \cdot 4\pi r^2\,dr = 1.$$

С учетом формулы (2) получим, что $4\pi A^2 2(r_0/2)^3 = 1$, откуда

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}}.$$

б) Вероятность dP_r нахождения электрона в шаровом слое радиуса r и толщины dr равна

$$dP_r = |\psi|^2\,dV = \frac{1}{\pi r_0^3} \exp(-2r/r_0) \cdot 4\pi r^2\,dr.$$

Разделив это выражение на dr, получим искомую плотность вероятности:

$$\frac{dP_r}{dr} = \frac{4}{r_0^3} \exp(-2r/r_0)\,r^2. \qquad (3)$$

в) Наиболее вероятное значение r соответствует максимуму функции (3). Взяв производную этой функции по r и приравняв ее нулю, получим

$$-(2/r_0)\exp(-2r/r_0)\,r^2 + \exp(-2r/r_0)\,2r = 0.$$

Отсюда $r_{вер} = r_0$.

г) Согласно правилу вычисления средних значений

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r\,dP_r = \int_0^\infty r\,|\psi|^2\,4\pi r^2\,dr,$$

где dP_r — вероятность нахождения электрона на расстоянии, лежащем в интервале от r до $r+dr$, $4\pi r^2\,dr$ — объем шарового слоя. Подставив выражение для ψ и взяв получившийся интеграл по частям, получим

$$\langle r\rangle = \int_0^\infty r\frac{1}{\pi r_0^3}\exp(-2r/r_0)\cdot 4\pi r^2\,dr = \frac{3}{2}r_0.$$

д) Воспользовавшись формулой (2), можно написать

$$P_\eta = \int_{\eta r_0}^\infty dP_r = \int_{\eta r_0}^\infty |\psi|^2\,4\pi r^2\,dr =$$

$$= \int_{\eta r_0}^\infty \frac{1}{\pi r_0^3}\exp(-2r/r_0)\,4\pi r^2\,dr =$$

$$= \exp(-2\eta)(2\eta^2+2\eta+1). \qquad (4)$$

Подстановка в формулу (4) значений η дает:

$$P(r_0) = 0{,}677; \qquad P(2r_0) = 0{,}238;$$
$$P(5r_0) = 0{,}00276; \quad P(10r_0) = 4{,}45\cdot 10^{-7}.$$

е) Потенциальная энергия электрона $U(r) = -e^2/r$. Среднее значение этой величины равно

$$\langle U\rangle = \int_0^\infty U(r)\,dP_r = \int_0^\infty U(r)\,|\psi|^2\,4\pi r^2\,dr =$$

$$= \int_0^\infty \left(-\frac{e^2}{r}\right)\frac{1}{\pi r_0^3}\exp(-2r/r_0)\,4\pi r^2\,dr = -\frac{e^2}{r_0}.$$

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Игорь Владимирович САВЕЛЬЕВ

ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

в двух томах

ТОМ
2
КВАНТОВАЯ
МЕХАНИКА

Издание пятое,
стереотипное

Зав. редакцией естественнонаучной
литературы *М. В. Рудкевич*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 04.04.18.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат $84\times108^1/_{32}$.
Печать высокая. Усл. п. л. 22,68. Тираж 100 экз.

Заказ № 242-18.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги,
достаточно обратиться в любую из торговых компаний
Издательского Дома «ЛАНЬ»:

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД»
РФ, 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, 1
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82
тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru
ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com
пункт меню **«Где купить»**
раздел **«Прайс-листы, каталоги»**

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС»
109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 178-65-85, 722-72-30
e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ»
350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35
e-mail:lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: http://www.lanbook.com

магазин электронных книг

Global F5

http://globalf5.com/